

SIMONE TOD DECHANDT

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DUROS DE CARBONO AMORFO
DLC DEPOSITADOS EM POLIETILENO DE PESO MOLECULAR
ULTRA-ALTO EMPREGADO EM PRÓTESES ORTOPÉDICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Prokofievich
Poliakov

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos José de
Mesquita Siqueira

**CURITIBA
2005**

Dechandt, Simone Tod

Características de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra alto empregado em próteses ortopédicas / Simone Tod Dechandt. - Curitiba, 2005.
viii, 100 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Prokofievich Poliakov

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos José de Mesquita Siqueira

Dissertação (Mestrado) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Inclui Bibliografia.

1. Filmes DLC (Diamond-like carbon). 2. Deposição PVD (Physical vapour deposition). 3. Biomateriais. 4. Propriedade mecânicas e tribológicas. 5. Polietileno de peso molecular ultra alto. 6. Próteses ortopédicas. I. Poliakov, Vladimir Prokofievich. II. Siqueira, Carlos José de Mesquita, III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 530.4175

TERMO DE APROVAÇÃO

SIMONE TOD DECHANDT

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DUROS DE CARBONO AMORFO DLC DEPOSITADOS EM POLIETILENO DE PESO MOLECULAR ULTRA ALTO EMPREGADO EM PRÓTESES ORTOPÉDICAS

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

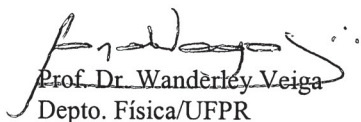
Banca Examinadora:



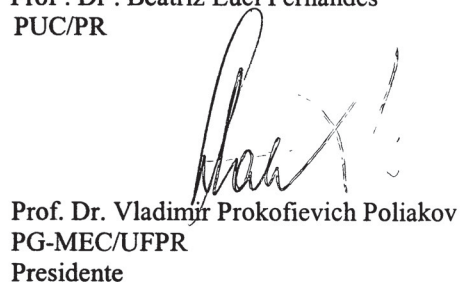
Prof. Dr. Carlos José de Mesquita Siqueira
PG-Mec/UFPR



Prof. Dr. Beatriz Luci Fernandes
PUC/PR



Prof. Dr. Wanderley Veiga
Depto. Física/UFPR



Prof. Dr. Vladimir Prokofievich Poliakov
PG-MEC/UFPR
Presidente

Curitiba, 09 de junho de 2005

Dedico este trabalho a meus pais e ao Vagner

“Nós nos transformamos naquilo que praticamos com frequência. A perfeição, portanto, não é um ato isolado. É um hábito”.

Aristóteles

“Não existe um caminho para a paz. A paz é o caminho”.

Gandhi

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Vladimir Poliakov e Carlos Siqueira meus orientadores .

Ao Prof.Carlos Maurício Lepiensi pelas análises de Nanoindentação e o apoio dado no desenvolvimento deste trabalho .

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica pelo apoio recebido.

A Profª .Beatriz Luci Fernades que forneceu seu material de doutorado no início do meu mestrado.

Ao Prof.Wanderley Veiga que me presenteou com sua tese de doutorado.

Aos meus amigos Eduardo Seratiuk , Marina L.Marques e Márcio Brandani Tenório.

Ao Prof.Ney Mattoso e aos técnicos do MEV Sérgio Tokunaga e Rosangela Borges F. Zem .

Ao Prof. Ivo Hümmelgen pelas análises de rugosidade dos filmes .

Ao Prof. Aldo Zarbin pelas análises de Espectroscopia Raman.

Ao José Ricardo Galvão da UFRGS pela análise do teor de hidrogênio.

Ao Instituto de Bioengenharia do Hospital Erasto Gaertner pela bolsa oferecida .

Ao Instituto Patinor Coatings em Moscou que depositou os filmes.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	01
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1	POLIETILENO DE PESO MOLECULAR ULTRA ALTO – UHMWPE	06
2.2	EFEITO DA RUGOSIDADE SOBRE O DESGASTE	08
2.3	APLICAÇÕES DO UHMWPE EM PRÓTESES TOTAIS DE QUADRIL	09
2.4	ESTRUTURAS À BASE DE CARBONO	12
2.4.1	O átomo de carbono	12
2.4.2	Propriedades físico-químicas do grafite e do diamante	14
2.4.3	O carbono amorfo	19
2.5	OS FILMES DLC (DIAMOND LIKE CARBON)	21
2.5.1	Obtenção dos filmes “Diamond Like Carbon” – DLC	23
2.5.2	Técnica PVD – Deposição Física de Vapor	23
2.5.3	Técnica CVD – Deposição Química de Vapor	25
2.5.4	Modificação de um filme com base em carbono	26
2.6	MÉTODO DE FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO DE CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE NO POLIETILENO DE PESO MOLECULAR ULTRA ALTO	27
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
3.1	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO FILME DLC	28
3.1.1	Análise de hidrogênio por reação nuclear	28
3.1.2	Espectroscopia Raman	31

3.1.3	Nanoindentação	34
3.1.4	Ensaio Tribológicos	39
3.1.5	Preparação das amostras e deposição dos filmes de DLC	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	ANÁLISE DE HIDROGÊNIO POR REAÇÃO NUCLEAR	47
4.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	48
4.3	NANOINDENTAÇÃO	51
4.4	ENSAIOS DE PERFILOMETRIA	62
4.5	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	67
5	CONCLUSÕES	75
6	TRABALHOS FUTUROS	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
	ANEXO I – PROCEDIMENTO PARA TRATAMENTO DE DADOS VIA ORIGIN 6.0	84
	LISTA DE FIGURAS	95
	LISTA DE TABELAS	100
	APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO GERADO DURANTE A REALIZAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO	

RESUMO

Pesquisas em aplicações de materiais avançados em próteses artificiais que apontam em minimizar as complicações biomecânicas de materiais implantados é atualmente de grande interesse. O desgaste provocado por pequenas partículas geradas do polietileno do peso molecular ultra alto (UHMWPE), usado geralmente no material de implante da taça acetabular da articulação coxo-femural foi reduzido ultimamente por um fator 30-600, revestindo as partes metálicas com um filme duro de DLC. A presença das partículas do polietileno são consideradas o principal fator que induz à osteólise. As tentativas precedentes em se revestir o UHMWPE com filmes finos duros resistentes ao desgaste pelo método CVD (Deposição Química de Vapor) e em combinação com métodos diferentes por PVD (Deposição Física de Vapor) não obtiveram sucesso. O trabalho atual inclui resultados de caracterização físico-química, de propriedades mecânicas (nanodureza, módulo elástico) e de testes tribológicos de filmes duros DLC depositados no UHMWPE. A caracterização físico-química dos filmes DLC foram realizadas por Espectroscopia Raman (RS), Análise de Reação Nuclear (NRA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados da análise de Espectroscopia Raman dos filmes DLC PVD e DLC CVD depositados em UHMWPE são diferentes daqueles para os filmes DLC PVD sem hidrogênio e assemelham-se aos resultados dos filmes DLC CVD com hidrogênio. Todo filme depositado por PVD e CVD em polietileno contém hidrogênio. O teor de hidrogênio dos filmes DLC PVD são menores (6.0 %) do que os depositados por CVD (23 - 25%) analisados por NRA. A nanodureza e o módulo elástico dos filmes DLC PVD com espessuras de 0,25 μm e 1 μm sobre UHMWPE apresentaram valores da ordem de 10 GPa e 50-100 GPa respectivamente. A nanodureza é sensivelmente maior do que para os filmes de DLC CVD (0,6 GPa). O comportamento tribológico foi estudado por deslizamento recíproco através de um tribômetro linear. Verificou-se que o coeficiente de atrito variou de 0,12 para o UHMWPE não revestido a 0,18 para o DLC PVD e DLC CVD após quarenta mil ciclos. Para ensaios mais longos, há uma tendência de redução o coeficiente de atrito para o DLC PVD, mostrando maior poder de lubrificação. Quanto ao desgaste, mostrou-se que as taxas apresentadas pelo UHMWPE revestido por DLC PVD é equivalente ao do material não revestido, para ensaios até duzentos mil ciclos. Os resultados encontrados até o momento, para as condições de deposição dos filmes utilizados neste trabalho não sugerem que o revestimento do UHMWPE seja uma alternativa promissora para minimizar as complicações biomecânicas associadas à articulação do implante.

ABSTRACT

Research in advanced materials applications in artificial prosthetics aiming to minimize the biomechanical complications of the implanted materials is presently of great interest. The wear of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) particulate commonly used in hip joints as material for acetabular cup was lately decreased by a factor 30-600 by coating metallic substrates with a hard DLC film. The wear generated by particulates of polyethylene are considered to be the main origin inducing osteolysis. Previous attempts to cover UHMWPE with hard wear resistant thin films by CVD (Chemical Vapour Deposition) method and also in combination with different PVD (Physical Vapour Deposition) methods had not been succeeded. The present work includes the results of the physical chemical characterization, mechanical properties (nanohardness, elastic modulus) and tribological tests of hard DLC films deposited on UHMWPE. Physical chemical characterization of DLC films they had been carried through Raman Spectroscopy (RS), Nuclear Reaction Analysis (NRA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of Raman Spectroscopy analysis of DLC PVD and DLC CVD films deposited on UHMWPE are different from those for hydrogen free DLC PVD films without hydrogen and resemble it the results of films DLC CVD with hydrogen. All of that films PVD and CVD deposited on polyethylene substrates contain hydrogen. Content of hydrogen in carbon films DLC PVD are smaller (6,0 %) than that in CVD (23 – 25%) analyzed by NRA. The nanohardness and elastic modulus of DLC PVD with thickness from 0,25 μm – 1,0 μm deposited on UHMWPE obtained values in the order of 10 GPa and 50-100 GPa respectively. The nanohardness is noticeably larger than those for DLC CVD films (0,6 GPa). The tribological behavior was studied by reciprocating sliding through linear tribometer. It was verified that the friction coefficient varied of the 0,12 for the UHMWPE not coated to 0,18 for DLC PVD and DLC CVD after forty thousand cycles. For longer tests, it has a reduction trend of the friction coefficient for DLC PVD, showing greater to be able of lubrication. About the wear, revealed that the rates presented for the UHMWPE coated for DLC PVD are equivalent to the material not coated, for tests up to two hundred thousand cycles. The results found until the moment, for the conditions from deposition of the films used in this work do not suggest that covering of UHMWPE is a promising alternative to minimize the biomechanics complications associates to the joint of the implantation.

1 INTRODUÇÃO

Os filmes diamantados policristalinos e filmes amorfos de carbono “diamond like carbon” (DLC) encontram atualmente ampla aplicação na eletrônica e ótica [1], nas janelas com transparência para a radiação de raios-X e para luz [2], nas janelas para super potentes lasers de raios infravermelhos e girotrons [3,4]. Os filmes diamantados resistentes ao desgaste são utilizados como revestimentos de várias ferramentas de cortes e acabamento de metais e ligas não-ferrosas, para materiais compósitos inorgânicos a base de carbonetos, nitretos, boretos, etc [5,6]. Os filmes diamantados policristalinos são aplicados também na medicina, para aperfeiçoamento dos instrumentos cirúrgicos e das ferramentas para odontologia [6].

Ultimamente, várias pesquisas estão sendo conduzidas na área de aplicação dos materiais avançados em próteses artificiais, em particular na articulação de quadril com o objetivo de minimizar as complicações biomecânicas, especificamente o desgaste excessivo e os processos de corrosão dos materiais implantados [7].

A articulação da prótese é garantida pela cabeça do fêmur e pela superfície interna do acetábulo sendo este conjunto que constitui o par de atrito. Na substituição total da articulação coxo-femoral geralmente, utiliza-se polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) como acetábulo e vários metais e ligas tais como Ti6Al4V, CoCr, CoCrMo, aço inoxidável e também materiais cerâmicos (Al_2O_3 , ZrO_2) como cabeça do fêmur [8-10]. A aplicação de novos materiais biocompatíveis é devido a necessidade da diminuição do desgaste de suas superfícies em contato.

O desgaste do polietileno e, em consequência disto, as partículas geradas provocam não só a destruição de sua superfície, mas também a ocorrência de processos bioquímicos indesejáveis (por exemplo, a precipitação da proteína do lubrificante) e a perda da capacidade asséptica da articulação, que limitam o tempo de sua vida útil [11-13].

O UHMWPE tornou-se o principal polímero em aplicações para fabricação de próteses por gerar baixo coeficiente de atrito, apresentando ainda uma excelente biocompatibilidade. Contudo, estudos recentes indicam o desgaste do UHMWPE como fator limitador no tempo de vida das próteses. O problema reside nas partículas de desgaste geradas [14-16].

Dada a grande estabilidade do UHMWPE no corpo, pensa-se que a acumulação de partículas de desgaste na zona de implantação induz o aparecimento de várias reações biológicas. Estas reações, de natureza macrofágica, podem originar uma revisão prematura da prótese. Como causa principal na formação de partículas de desgaste de UHMWPE, tem sido referido o papel desempenhado pela superfície oponente metálica da prótese articular. O elevado grau de acabamento das superfícies metálicas para aplicações médicas pode ser danificado num processo de desgaste a três corpos por partículas de cimento ósseo ou mesmo por partículas de desgaste provenientes do metal ou do UHMWPE, o que acarreta um aumento considerável do volume de partículas

poliméricas liberadas no meio fisiológico. Complementarmente, um aumento de rugosidade da superfície oponente metálica conduz, em geral, a um aumento do coeficiente de atrito, o que pode levar ao aparecimento de uma reação dolorosa e necessidade de revisão prematura da prótese.

A artroplastia total de quadril se encontra entre as intervenções cirúrgicas mais bem sucedidas e efetivas e constitui o tratamento mais eficaz da artrose do quadril. Diversos estudos com seções selecionadas de pacientes e os registros sobre cirurgia de quadril têm demonstrado elevadas taxas de sobrevivência depois de mais de vinte anos. Como consequência desta elevada taxa de êxito, as próteses de quadril são implantadas em pacientes cada vez mais jovens e ativos. Há ao menos dois problemas aos que um paciente jovem ativo enfrenta em relação à prótese de quadril. Em primeiro lugar, a utilização do implante é mais intensa em proporção à maior atividade física. Em segundo lugar, a expectativa de vida do paciente é maior e, portanto, a cifra potencial de ciclos de carga aumentam proporcionalmente[17].

Certos fatores relacionados com o paciente contribuem com o desgaste do implante independente do material que se utilize. Uma maior atividade do paciente implica em uma taxa de desgaste maior. Em recentes estudos sobre pacientes jovens tem-se demonstrado uma relação entre a idade do paciente e a magnitude do desgaste, a frequência de revisão, a osteólise e o descolamento asséptico. O sucesso de utilização de articulações artificiais em pacientes menores de cinquenta anos é de aproximadamente 80% transcorridos dez anos ou mais, independentemente da técnica de fixação ou dos materiais utilizados[14].

Em ordem cronológica, os fatores que limitam a função e longevidade de uma articulação artificial são: a técnica cirúrgica, a fixação do implante ao osso, a osteólise (com frequência associada ao desgaste das superfícies), ou quebra por fadiga dos implantes e a remodelação a longo prazo [10]. Uma construção biomecanicamente sólida é o fundamento de uma prótese que funciona corretamente. A durabilidade da fixação do implante em pacientes jovens têm melhorado a partir da fixação sem cimento ao passo que a osteólise associada ao desgaste do UHMWPE têm se convertido no fator limitante.

As partículas de UHMWPE provenientes do desgaste induzem uma resposta inflamatória que pode conduzir à reabsorção óssea periprotésica (osteólise). O desgaste, a osteólise e o descolamento asséptico podem limitar a durabilidade de uma prótese de quadril, independentemente da combinação dos materiais utilizados, considerando uma reconstrução biomecânica e uma fixação satisfatórias [19].

Devido a preocupação em minimizar o desgaste e conseqüentemente a geração de partículas, uma maior atenção está sendo dada à compreensão de fatores que influenciam o comportamento tribológico do UHMWPE. Como qualquer polímero semicristalino, as propriedades mecânicas do UHMWPE estão intrinsecamente ligadas à sua estrutura química, peso molecular, organização cristalina e história térmica. Todos estes fatores, por sua vez, afetam os

processos morfológicos, químicos e mecânicos, os quais podem influenciar o desgaste e seu desempenho.

O presente trabalho teve como objetivo geral a caracterização de filmes DLC PVD e DLC CVD em UHMWPE. Com objetivos específicos, pretendeu-se : elucidar o comportamento tribológico do UHMWPE revestido por DLC PVD e verificar a influência dos parâmetros de processo PVD ou CVD nas propriedades mecânicas e físico-químicas do revestimento.

Em uma tentativa de diminuir o desgaste, foram revestidas amostras de UHMWPE com filme de DLC e caracterizadas através de análises de nanoindentação para determinação da dureza e módulo de elasticidade, espectroscopia Raman para a investigação da microestrutura de sítios de carbono sp^2 , análise por reação nuclear para obtenção da concentração de hidrogênio nos filmes depositados por PVD (Physical Vapour Deposition) e CVD (Chemical Vapour Deposition), microscopia eletrônica de varredura para análise de trilhas de desgaste, de estudos tribológicos para se avaliar o comportamento tribológico dos filmes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A substituição total da articulação do quadril é um dos tipos mais difíceis de implantes humanos do ponto de vista da ciência dos materiais [20]. Ela é utilizada para recuperar a função da articulação quando esta é perdida por trauma, doença ou para amenizar a dor [21] decorrente de processo inflamatório crônico que não responde ao tratamento de medicamentos convencionais.

Em essência, há quatro componentes básicos que formam a articulação artificial: uma haste femoral metálica, uma esfera metálica anexada à haste, o acetábulo, normalmente feito em polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE), fixo à pélvis e um agente de fixação, normalmente o polimetilmetacrilato (PMMA), que fixa a haste presa ao fêmur e o acetábulo à pélvis [19]. O uso de implantes com PMMA, também conhecido como cimento ósseo, tem sido promovido em detrimento ao uso de próteses sem este material devido ao fato deste fornecer uma melhor ancoragem às peças e também promover uma melhor distribuição da carga a que o implante estará submetido.

O UHMWPE tem sido usado como o material de implante de acoplamento da esfera femoral metálica a mais de quarenta anos, desde que, em 1962, o Sr. Charnley o desenvolveu. O interesse no estudo do desgaste dos componentes feitos com UHMWPE nas próteses, nos últimos anos, foi renovado, pois como o corpo humano é um ambiente hostil e agressivo aos materiais e [20] segundo PLANTON et al [22] citando Clarke e Mathiesen et al, foi mostrado que a geração de partículas de desgaste das superfícies da articulação podem resultar em reações adversas no tecido ósseo ao redor da prótese. De acordo com KURTZ et al [23] citando Clarke et al e Lewis et al, foi estimado que bilhões de partículas são produzidas a cada ano a partir da superfície do UHMWPE da prótese.

Estas partículas ativam macrófagos e causam reação no tecido e perda de massa óssea devido à reabsorção do osso. Isto pode contribuir para o desprendimento dos componentes da prótese, resultando em dor e na necessidade de uma operação de revisão prematura. Esta constatação impulsionou esforços em resolver o problema de desgaste no UHMWPE e estimulou inúmeros estudos detalhados da estrutura, morfologia e propriedades mecânicas do polímero em todos os estágios de sua produção iniciando a partir da resina original em material bruto e finalmente em sua forma já fabricada.

Dois principais mecanismos de desgaste, delaminação e desgaste adesivo e abrasivo são observados em peças retiradas para substituição. A delaminação é iniciada por trincas sub-superficiais, as quais propagam-se para a superfície da articulação, promovendo o arrancamento de partículas relativamente grande ($< 0,5$ mm) de material. O desgaste adesivo e abrasivo geralmente segue a orientação do endurecimento por deformação da superfície do implante e o movimento subsequente do mesmo resulta na remoção de pequenas partículas, geralmente com tamanhos da ordem de uns poucos micrômetros ou menos. O desgaste abrasivo ocorre pelo deslizamento das asperezas da superfície do componente femoral sobre o componente do acetabular. É também acentuada pela presença

de partículas de outros corpos (terceiros) tais como partículas de osso e de cimento ósseo dentro da articulação. O desgaste por abrasão ocorre pelo corte e remoção da superfície de articulação do UHMWPE [21].

Este trabalho fundamentou-se em pesquisas, metodologias, teorias e práticas relacionadas a avaliação da deposição do filme de DLC PVD sem hidrogênio ou com baixo teor através do método PVD (Physical Vapour Deposition) e CVD (Chemical Vapour Deposition) nos substratos de UHMWPE, assim como foram avaliados os resultados obtidos das análises efetuadas.

O filme de DLC - diamond like carbon é o nome atribuído a uma variedade de filmes de carbono amorfo, alguns contendo frações acima de 50% de hidrogênio (a-C:H) , outros contendo frações menores que 1% de hidrogênio (amorfo tetragonal ta-C). Os filmes de DLC PVD contêm frações significantes de ligações sp^3 , conferindo aos mesmos propriedades físicas e mecânicas similares ao diamante .

Os filmes DLC CVD contêm, tipicamente, frações menores que 50% de ligações sp^3 enquanto que os filmes DLC PVD podem conter 85% ou mais ligações sp^3 . O termo a-C é usado para designar as formas hidrogenadas do diamond like carbon (a-C:H) , enquanto que o termo ta-C é usado para designar o carbono não hidrogenado ou carbono tetraédrico, contendo altas frações de carbono hibridizado sp^3 [24].

Ambos os tipos de filmes, DLC a-CH e DLC ta-C, metaestáveis, são preparados por métodos CVD e PVD respectivamente . Estudos sobre o DLC CVD têm sido extensamente pesquisados desde 1971 quando Aisenberg e Chabot [1- S.Aisenberg,R.Chabot,J.Appl.Phys.42 (1971) 2953] primeiramente prepararam esses filmes. O campo de estudos foi sendo enriquecido em conhecimentos sobre os mecanismos de crescimento, as propriedades físico-químicas e o uso em aplicações industriais .

A obtenção dos filmes de DLC pelo método CVD para aplicações tribológicas, devido a baixa dureza e alto nível das tensões residuais de compressão, diminuem a aderência desses filmes no substrato causando trincamento e sua delaminação sob alta carga de contato. É por esta razão, o interesse em novos filmes de DLC PVD e filmes intermediários ultra finos que poderão amortecer estas tensões .

O filme de carbono amorfo DLC PVD é resistente ao desgaste, caracteriza-se por sua alta dureza, baixo coeficiente de atrito, alta aderência com o material de substrato e alta resistência à corrosão.

Atualmente, a maioria dos pesquisadores chegaram a conclusão de que o método promissor de obtenção de filmes “ diamond like carbon” resistentes ao desgaste e com propriedades adequadas às exigências de vários ramos da indústria e também na área médica para a fabricação de próteses ortopédicas é o método de deposição física de vapor (PVD) [18, 25-34].

Na literatura não se encontram até o ano de 2002 dados sobre a deposição de filmes duros de DLC CVD ou em combinação (CVD + PVD) no UHMWPE. Em

2002 foi publicado um artigo sobre deposição de filme fino duro (20 GPa) no UHMWPE usando método PVD [35].

No trabalho publicado em 2004 [36], encontramos a caracterização físico-química, físico-mecânica e foram realizados testes tribológicos no filme de carbono amorfo duro.

É preciso salientar que a dureza do filme de carbono amorfo depende da quantidade relativa de ligações de grafite sp^2 e/ou ligações de diamante sp^3 [2,25-30,36]. A relação sp^3/sp^2 das quantidades relativas de ligações diamantadas sp^3 e ligações de grafite sp^2 no filme DLC PVD depende, essencialmente, dos parâmetros de sua obtenção [2, 25-30]. A determinação da nanodureza e do módulo de elasticidade foi avaliada pelo método de nanoindentação.

O ensaio de penetração em escala nanométrica, ou nanoindentação, é uma técnica utilizada para medir propriedades mecânicas de filmes finos, propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas e de revestimentos [29,31-34]. Esta técnica consiste em fazer penetrar na amostra uma ponta de diamante, que poderá ser esférica, cônica ou piramidal, controlando simultaneamente a carga aplicada e a profundidade de penetração.

De forma semelhante a dos ensaios mecânicos convencionais, a nanoindentação fornece as propriedades mecânicas mediante medidas de forças, deslocamento e de tempo. Os dados de carga-deslocamento obtidos são bem similares aos dos ensaios de compressão e apresentam o mesmo tipo de resultados que estes fornecem [29,31,34].

2.1 POLIETILENO DE PESO MOLECULAR ULTRA-ALTO UHMWPE

O UHMWPE é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre -100°C e -125°C e uma temperatura de fusão T_m de 135°C [37].

Wang e colaboradores [38] estudaram a influência do peso molecular sobre o comportamento mecânico de UHMWPE utilizando polietilenos com pesos moleculares variados e mantendo-se constantes as condições de processamento. Os autores constataram que um aumento no peso molecular produz melhorias nas propriedades físicas do polímero. A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao UHMWPE propriedades, tais como: resistência à abrasão maior do que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência a trincas, alta resistência química e baixo coeficiente de atrito [39].

O UHMWPE é muito resistente a uma ampla gama de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes). Esse material polimérico é quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob

temperaturas moderadas. Mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico. Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, é sujeito a reações de degradação induzida por radiação ultravioleta, radiação gama e oxigênio. O material degradado mostra alterações no aspecto visual, aumento de densidade, e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração [40,41].

No UHMWPE as propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15nm, embora hajam defeitos que são pouco frequentes [39].

O UHMWPE é composto somente de carbono e hidrogênio, mas para que ele seja utilizado na forma de próteses é necessário passar por três etapas principais de transformação. Primeiro o UHMWPE deve ser polimerizado a partir do gás etileno. Após, o UHMWPE polimerizado, na forma de resina em pó, precisa ser consolidado em uma chapa, tarugo ou em uma forma próxima à forma final. Finalmente, na maioria dos casos, o implante em UHMWPE necessita ser conformado na sua forma final, em um processo chamado moldagem por compressão direta, sem a necessidade de usinagem subsequente.

Cada uma destas três etapas produz alterações sutis nas propriedades do UHMWPE. Em alguns casos, tais como a conformação, a mudança no material pode ocorrer somente na topografia e aparência da superfície. Por outro lado, mudanças na polimerização e na conversão podem alterar completamente as propriedades mecânicas do implante.

Os requerimentos para graduação do pó do UHMWPE para uso médico são especificados na norma ASTM F648 e na norma ISO 5834-1. Nestas normas, as diferentes graduações são descritas como Tipos 1, 2 ou 3, dependendo do seu peso molecular e fabricante na (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 : Requerimentos para a graduação de pós de UHMWPE para uso médico (ASTM 648 e ISO 5834-1) [42]

	Propriedades	Requerimentos
Tipo de Resina	Tipos 1 e 2	Tipo 3
Nome Comercial	GUR 1020 e 1050	1900H
Fabricante	Ticona Inc.	Basell Polyolefins *
Cinza (mg/kg)	150	300
Titânio (ppm)	40	150
Alumínio (ppm)	40	100
Cálcio (ppm)	50	50
Cloreto (ppm)	20	90

- A produção da resina 1900H e 1900 foi descontinuada em 2002.

2.2 EFEITO DA RUGOSIDADE SOBRE O DESGASTE

Em uma articulação natural normal, dificilmente ocorre desgaste. Isto porque existe o fluido sinovial e o tecido cartilaginoso que garantem lubrificação eficiente entre as superfícies articulares. Contudo, quando a articulação do quadril necessita de substituição total ou parcial, problemas decorrentes do desgaste do polietileno afetam diretamente a vida útil da prótese ocorrendo em intervenções cirúrgicas para a sua remoção.

Para se ter uma completa compreensão do fenômeno do desgaste, é preciso que sejam considerados dois aspectos o atrito e a lubrificação. Assim define-se a palavra tribologia, do grego tribos (fricção, atrito), que é a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo, sendo que esta incorpora o estudo do atrito, lubrificação e desgaste [43]. A condição superficial das superfícies articulares é de fundamental importância em tribologia.

Uma das formas mais comuns de referência à rugosidade de uma superfície é através da rugosidade média ou Ra. Além de afetar o mecanismo de desgaste predominante, a rugosidade superficial tem um efeito direto sobre o regime de lubrificação operante, de forma que se deseja que as superfícies articulares estejam sempre muito bem polidas [43].

Quando duas superfícies nominalmente planas e paralelas entram em contato, este se estabelece inicialmente entre as “áreas altas” da superfície também conhecidas como asperezas. São as interações entre as asperezas que dão origem à força de atrito. Esta força pode ser definida como a resistência encontrada por um corpo que experimenta movimento em relação a outro corpo.

Talvez possa se dizer que um dos aspectos mais importantes que determinou a direção de evolução das articulações artificiais totais tenha sido o atrito. As primeiras articulações metal/metal não tiveram muito sucesso e sofreram quase que uma completa erradicação, após vários casos de falhas prematuras, devido aos altos torques friccionais produzidos em serviço. Na verdade, o atrito era tão intenso na articulação metal/metal que produzia uma forma de desgaste adesivo bastante severo que literalmente “soldava” as superfícies articulares [44]. Hoje se sabe que o UHMWPE, ao contrário dos metais e cerâmicos, exhibe baixos valores de coeficientes de atrito, mesmo em sistemas não lubrificados [43]. Assim, na presença de lubrificação, bem como contando com superfícies articulares polidas, geometria otimizada (folga ideal entre a cabeça femoral e a taça acetabular, produzindo contato polar) e correta escolha de materiais (uso de ligas de CoCr), as articulações metal/polietileno podem desenvolver forças de atrito menores do que na configuração de Charnley [45] .

A força de atrito total depende, principalmente, da resistência ao cisalhamento das junções e das asperezas formadas. De acordo com os ensaios tribológicos nos filmes de DLC sobre o polietileno de peso molecular ultra alto , depositados pelos métodos CVD e PVD , apesar de se observar um aumento do coeficiente de atrito em relação ao coeficiente de atrito no polietileno sem

revestimento que é da ordem de 0,06, observou-se que este se torna constante em média 0,16. Isto se deve ao fato de que o filme de carbono amorfo a:CH (hidrogenado) e ta-C (não hidrogenado) com a evolução dos ensaios tribológicos pino-sobre-plano se comportou como um lubrificante entre o contato da esfera metálica sobre o polietileno revestido além da grande plasticidade do polietileno .

Esta lubrificação gerada tem como objetivo introduzir um filme de baixa resistência ao cisalhamento, que acaba enfraquecendo a resistência destas junções , além de ser biocompatível , reduzindo o atrito e com isso o desgaste do polietileno .

Tanto o coeficiente de atrito como a perda para o desgaste aumenta se a rugosidade crítica da superfície é excedida. O valor da rugosidade mínima da superfície e da perda por desgaste depende do polímero e das condições de testes que forem utilizadas .

Atualmente sabe-se que o desgaste é o responsável pela limitação da vida útil das articulações artificiais totais . Portanto , na contínua evolução das próteses com a intenção de implantação em pacientes mais jovens e ativos, o desgaste deve ser considerado nos primeiros estágios de projeto para se evitar a revisão prematura das articulações artificiais totais [46] .

O sucesso das articulações artificiais não é limitado apenas pelo desgaste propriamente dito do componente acetabular em polietileno, mas sim pela resposta adversa do tecido periprotético às partículas de desgaste produzidas, que acabam desencadeando um processo de fagocitose que culmina em osteólise e afrouxamento asséptico [47-49].

2.3 APLICAÇÕES DO UHMWPE EM PRÓTESES TOTAIS DE QUADRIL

O uso em próteses biomédicas, (Fig.2.1), é que particularmente é o objeto do nosso trabalho : melhorar as propriedades mecânicas e físico – químicas do UHMWPE através da aplicação do filme duro de carbono amorfo ta-C com hidrogênio ou seu baixo teor . Chanrley citado por Bizot [50], reconheceu que a introdução de um polímero no corpo humano, tal como o UHMWPE, poderia causar problemas, visto que as partículas de desgaste produziram reações macrofágicas de corpo estranho após alguns anos .

O desgaste do polietileno é um processo complexo que pode incorporar pelo menos três mecanismos de desgaste diferentes, isto é, a delaminação, o desgaste adesivo e o desgaste abrasivo [51]. O desgaste por delaminação envolve a nucleação de trincas sub-superficiais e a sua propagação paralela à superfície , tendo como resultado a formação de partículas grosseiras na forma de placas ou flocos. Muratoglu et al [51] afirmam que este tipo de desgaste é consequência direta da oxidação e fragilização do polietileno induzidos por longo tempo de armazenagem em atmosfera oxidante (*shelf aging*) ou pela esterilização gama. Já o desgaste adesivo do polietileno ocorre quando a contra-parte (superfície articular oposta) é suficientemente lisa, sendo que esta forma de

desgaste envolve a adesão e a transferência de polímero para a superfície mais dura e subsequente remoção na forma de partículas de desgaste (*debris*). A adesão do polímero à contra-parte surge a partir de forças eletrostáticas incluindo forças de Van der Waals [43]. Finalmente, o desgaste abrasivo, que tem uma relação direta com a dureza dos materiais, ocorre devido ao efeito abrasivo das partículas duras da contra-parte metálica ou por partículas de terceiro corpo, tais como pequenas partículas ósseas, cimento cirúrgico e as próprias partículas de desgaste produzidas por desgaste adesivo simplesmente [51].

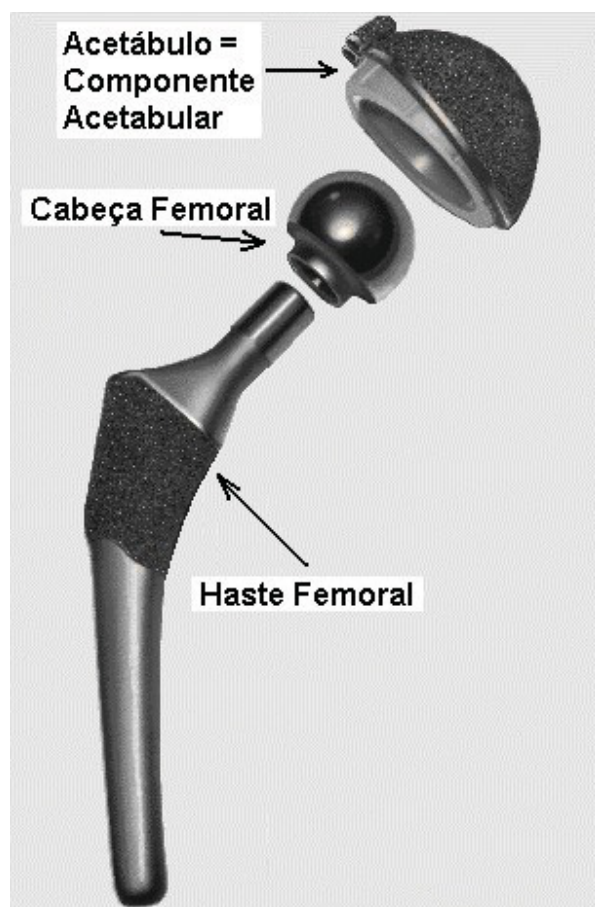


Figura 2.1 – Prótese de substituição total da junção coxo femoral [21].

O polietileno, a cerâmica e as partículas metálicas de desgaste induzem uma resposta inflamatória que pode conduzir à reabsorção óssea periprotésica (osteólise). O desgaste, (Fig.2.2) a osteólise e o descolamento asséptico podem limitar a durabilidade de uma prótese de quadril, independentemente da combinação de materiais utilizada, dadas uma reconstrução biomecânica e uma fixação satisfatórias.

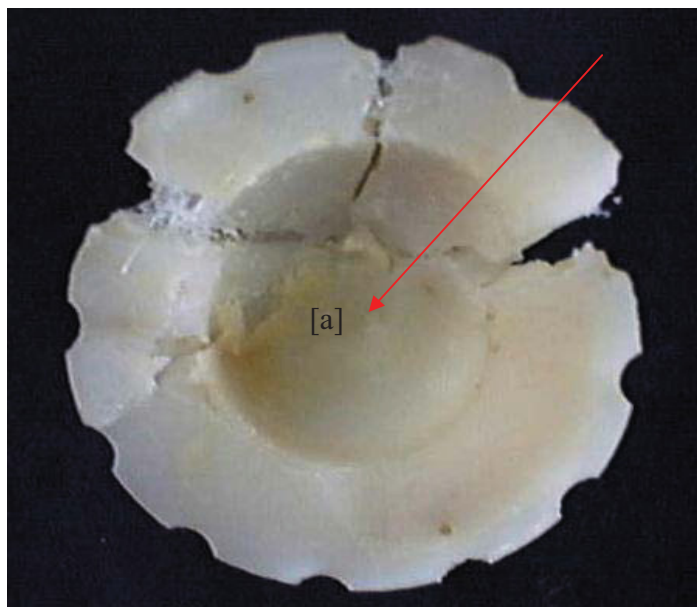


Figura 2.2 - Taça acetabular em UHMWPE retirada de paciente de 40 anos após 8 anos de colocação da prótese. Pode ser observado o desgaste [a] ocorrido na taça acetabular no UHMWPE [23].

O desgaste do polietileno tem sido objeto de ampla investigação e muitas propostas têm sido apresentadas para o aumento do desempenho tribológico deste material. No final da década de 90, muitos investigadores confirmaram que a ligação cruzada do UHMWPE, por radiação por exemplo, pode incrementar substancialmente o desempenho em desgaste deste material em simuladores modernos [52].

Com o objetivo de reduzir o número de partículas de desgaste biologicamente ativas têm-se introduzido novos pares de atrito em artroplastia total de quadril. Existem duas estratégias: uma consiste em melhorar a resistência ao desgaste do polietileno através de ligações cruzadas e a outra é prescindir do polietileno e empregar materiais alternativos. Esta última estratégia tem impulsionado o desenvolvimento e a reintrodução de novos pares cerâmica-cerâmica e metal-metal. O objetivo de todas as combinações é reduzir o desgaste a um nível que não seja clinicamente relevante e que não induza a osteólise ou algum outro acontecimento que conduza à cirurgia de revisão. Como a utilização de certas variáveis como as taxas de desgaste para predizer o resultado de uma prótese total de quadril podem ser úteis desde um ponto de vista prognóstico, esta extrapolação deve se realizar com precaução.

2.4 ESTRUTURAS Á BASE DE CARBONO

2.4.1 O átomo de carbono

O carbono – o sexto elemento da Tabela Periódica de Mendeleiev tem os dois isótopos estáveis com números de massa 12 (98,892 %) e 13 (1,108 %) . A massa atômica é igual a $12,0111 \pm 0,0005$.

O carbono é um elemento químico de grande abundância na natureza e muito importante na formação de muitos materiais orgânicos e inorgânicos. Existe em várias formas polimórficas e também no estado amorfo. Pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis tais como o grafite, o diamante, os fulerenos e nanotubos. As fases amorfas são o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o próprio carbono amorfo. Toda essa diversidade de estruturas e conseqüentemente de propriedades físico-químicas estão relacionadas com a capacidade do átomo de carbono em se apresentar nos três diferentes estados eletrônicos híbridos sp , sp^2 e sp^3 ao formar ligações químicas.

Um átomo de carbono possui 6 elétrons, dos quais quatro são de valência. No estado fundamental os quatro elétrons de valência apresentam-se na configuração $2s^2 2p^2$. Um dos primeiros estados excitados corresponde à configuração $2s^1 2p^3$, na qual um elétron ocupa o orbital $2s$ e os outros três o orbital $2p(px, py, pz)$ como representado na (Fig.2.3). Para cada conjunto de possíveis combinações lineares dá-se o nome de hibridização sp , sp^2 e sp^3 (Fig.2.4) .

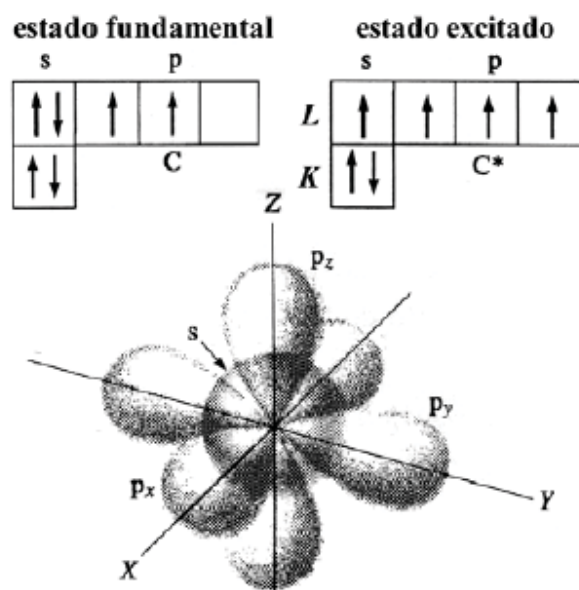


Figura 2.3 - Representação esquemática dos estados eletrônicos fundamental e excitado do átomo de carbono e a distribuição espacial dos orbitais de valência s, p_x, p_y e p_z [53].

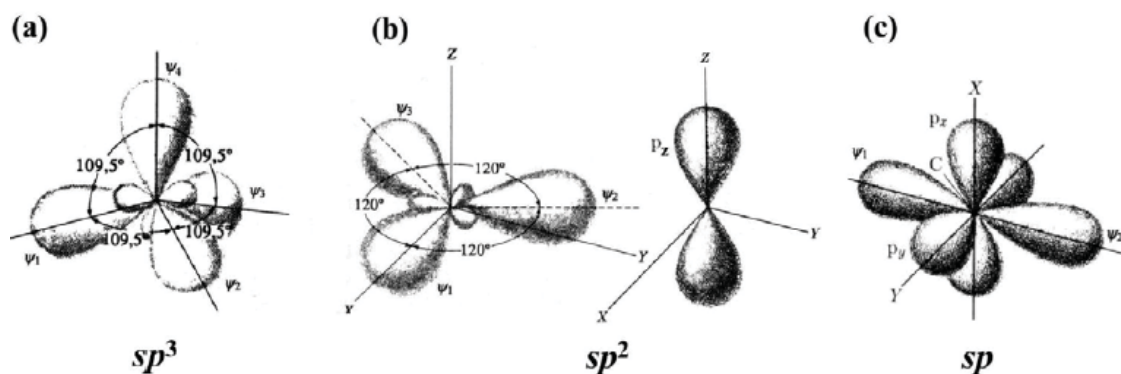


Figura 2.4 - Orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a) sp^3 , (b) sp^2 e (c) sp do carbono [53].

As formações de ligações químicas do carbono nestes estados ocorrem de duas formas: pela interação forte e frontal de dois orbitais híbridos da qual resultam ligações σ , ou pela fraca interação paralela de orbitais não híbridos p , resultando em ligações π . As ligações σ , derivadas da interação entre orbitais híbridos, apresentam alto grau de localização e coordenação.

De forma diversa, as ligações π originadas a partir de funções de onda p_x , p_y ou p_z não apresentam localização nem coordenação. Dessa forma, a estrutura geométrica de moléculas e sólidos formados por átomos de carbono está intrinsecamente relacionada ao caráter espacial de suas ligações, ou seja, à coordenação de cada átomo.

O caráter geométrico da rede cristalina, a configuração das ligações σ e π são responsáveis pelas características físicas do material. As propriedades elétricas e mecânicas do grafite e do diamante, por exemplo, são resultados da configuração de suas ligações atômicas. De modo simplificado, podemos dizer que as propriedades mecânicas estão associadas às ligações σ e as propriedades eletrônicas às ligações π . Devido à forte interação dos elétrons, assim como ao seu caráter localizado e coordenado, as ligações σ respondem pelas propriedades elásticas do material.

Por outro lado, a fraca interação entre os elétrons e o caráter de não localidade espacial tornam os elétrons π responsáveis pelas propriedades eletrônicas, tal como a de mobilidade eletrônica.

2.4.2 Propriedades físico-químicas do grafite e do diamante

O grafite é a forma cristalina mais estável do carbono nas condições ambientes de temperatura e pressão (Fig.2.5). Ele consiste de átomos de carbono com hibridização sp^2 formando camadas planas de átomos ligados entre si por ligações σ fortemente coordenadas, resultando em uma configuração geométrica tipo hexagonal (Fig.2.6 a).

No cristal existem vários planos de átomos sobrepostos formando uma estrutura estratificada tridimensional anisotrópica. As ligações σ entre os átomos de um mesmo plano são extremamente fortes, tal que o módulo de Young na direção do plano é bastante alto (Tabela 2.1). Contudo, a interligação de planos é feita através de forças de Van der Waals, fazendo com que sua conectividade seja baixa e que os planos possam deslizar facilmente um sobre o outro. Dessa forma, a dureza do grafite na direção normal aos planos grafíticos torna-se bastante baixa.

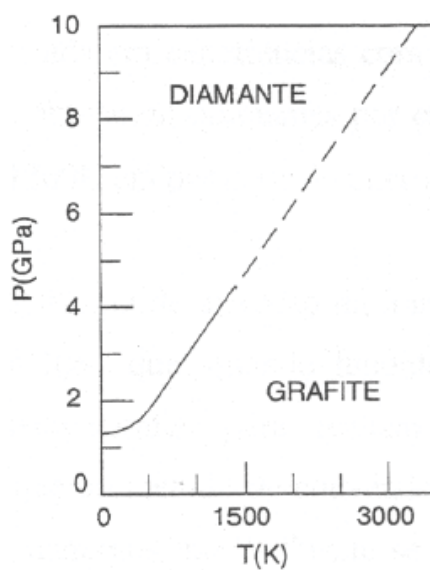


Figura 2.5 - Diagrama de fase parcial (temperatura e pressão) para o grafite e o diamante [54].

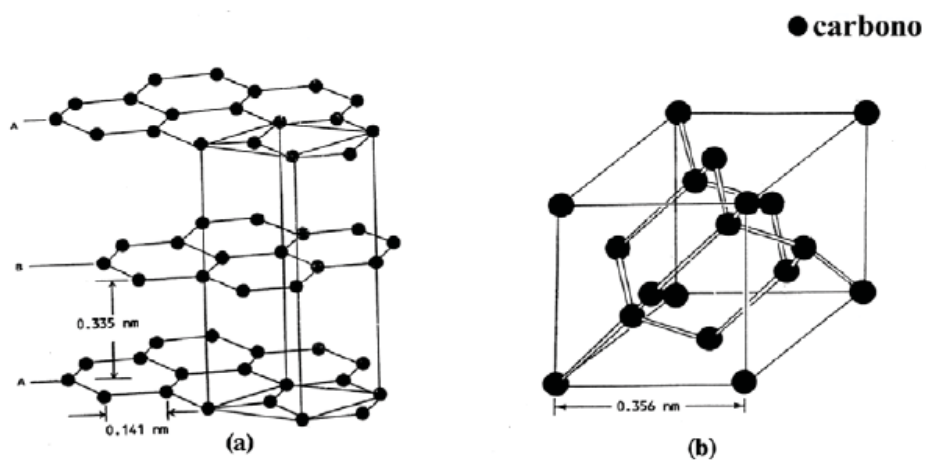


Figura 2.6 - Representação da estrutura cristalina do grafite (a) e do diamante (b) [54].

Tabela 2.2 - Propriedades do Grafite e do Pirografite

	Grafite Policristalino	Pirografite (monocristal sintético)
Temperatura de sublimação	3973 K	3973 K
Densidade g/cm ³	1,6 – 2,0	1,8 – 2,24
Densidade teórica	2,265	2,265
Resistência à tração (15°C), Kg/cm ²	100 – 300	1000-1400 (plan.horiz.)
Calor específico (15°C), cal/g °C	0,17	0,232
Condutibilidade térmica (15-800°C) , Kcal/m.h.°C	162	138-336 (plan.horiz.) 1,72-3,0 (plan.vert.)
Resistência elétrica (15°C), Ωmm ² /m	8	2,0-2,5(plan.horiz.) 2500 (plan.vert.)
Dureza Mohs	0,5 – 1	4,5 (plan.vert.)
Coeficiente de dilatação linear , °C ⁻¹	4,5.10 ⁻⁶	0,66.10 ⁻⁶ (plan.horiz.)
Módulo de Elasticidade, Kg/mm ² 20- 2800 °C	500 - 1500	2810 910

Por sua vez, os elétrons das ligações π são altamente deslocalizados, podendo se estender por todo espaço na direção dos planos grafiticos.

O grafite é um dos materiais mais importantes para utilização em técnicas que utilizem altas temperaturas. Possui as seguintes propriedades: alta temperatura de sublimação, baixa densidade, considerável resistência mecânica sob alta temperatura, alta condutibilidade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica ,além de ser fácil submetê-lo à usinagem . O grafite possui ainda ampla aplicação na energia nuclear porque tem propriedades atômicas únicas como capturar nêutrons e por isso retardar a velocidade dos mesmos .A qualidade do grafite depende consideravelmente do método de sua produção . Na Tabela 2.2 estão presentes as propriedades do grafite obtido por métodos comuns e pela decomposição térmica dos hidrocarbonetos (pirografite) . O grafite é uma substância que somente pode ser fundida a temperatura de 4000 K sob pressão acima de 105 atm .

Deve ser dada atenção ao fato de que a razão entre a resistência mecânica e a densidade do grafite aumenta com o aumento da temperatura . Este aumento de resistência mecânica é observado até temperaturas de 2500 a 2800 K, logo após, essa razão diminui muito rápido porque se iniciam os processos de auto-difusão dos átomos de carbono e também sua sublimação[54] .

Devido a alta condutibilidade térmica e pequeno coeficiente de dilatação linear, o grafite possui a resistência elevada ao choque térmico.

Cada átomo do grafite é ligado pelas fortes ligações covalentes com três outros átomos. A energia das ligações entre átomos de carbono na camada básica do grafite está entre 418,7 – 460,6 KJ/mol ; a energia das ligações entre as camadas do grafite é avaliada entre 4,2-18,2 KJ/mol . Assim, os valores da energia das ligações nas direções ao longo das camadas basais e nas direções

perpendiculares às camadas basais são essencialmente diferentes e, como resultado, o grafite caracteriza-se por considerável anisotropia das suas propriedades.

Pode-se comparar, na tabela acima, a estrutura do pirografite que é obtido como resultado da decomposição de hidrocarbonetos que são depositados sobre um substrato aquecido. Se a temperatura estiver entre 900 e 1300 K, o pirografite terá a estrutura amorfa, por exemplo, negro de fumo.

Avaliando as propriedades químicas do grafite, vê-se que é estável. Não é dissolvido por solventes orgânicos ou inorgânicos, não reage com ácidos e sais, à exceção daqueles que possuem grande tendência à oxidação como por exemplo a mistura $[H_2SO_4 + HNO_3]$.

A reatividade do grafite define-se pelos seguintes fatores básicos:

- 1- Alta energia das ligações entre os átomos de carbono nas camadas basais.
- 2- Por macro e micro estrutura dos materiais (tamanho das partículas); por caráter de porosidade (canais diferentes, tamanho dos poros), por defeitos da estrutura, por tamanho e grau de ordenação dos cristalitos.
- 3- Por existência de impurezas: hidrogênio quimicamente ligado ou absorvível por compostos voláteis e compostos que servem como catalisadores.

O grafite participa geralmente em reações de três tipos: formação de carbetos, oxidação e formação de compostos estratificados. Devido a sua estrutura cristalina pode-se explicar a tendência do grafite de formar compostos estratificados ou compostos cristalinos com halogênios, metais alcalinos e também com alguns óxidos e sais.

O diamante é outra forma cristalina do carbono puro. Consiste integralmente de átomos com hibridização sp^3 dispostos em uma rede cúbica de face centrada. Devido à coordenação de 4 átomos dentro da rede, as ligações σ no diamante formam uma estrutura rígida tridimensional (Fig. 2.6b). Diferente do grafite, o diamante possui alta dureza 100 GPa, e módulo de elasticidade aproximadamente de 700 GPa, além de baixo coeficiente de atrito.

Mesmo não sendo, em temperatura e pressão ambientes, a forma termodinamicamente mais estável, a fase diamante do carbono existe e se mantém em condições ambientes. Este fenômeno é resultado da existência das ligações simples e duplas entre átomos de carbono nos planos do grafite e como resultado uma alta barreira cinética para a transição grafite-diamante, tal como representada na (Fig. 2.7). Sob altas temperaturas e pressões esta barreira pode ser superada e o processo de formação grafite-diamante acontece.

Tabela 2.3 : Comparação entre as propriedades físicas do grafite (G) e do diamante (D), sendo “a” a distância interatômica na ligação σ .

sp^3	a	Massa específica	Módulo de Young	Dureza	Gáp.Óptico
(%)	(nm)	(g/cm ³)	(GPa)	(GPa)	(eV)
(G) 0	(G) 1,42	(G) 2,36	(G) 685 (\parallel ao plano), 10 (\perp)	(G) Baixa (\perp ao plano)	(G) 0
(D) 100	(D) 1,52	(D) 3,51	(D) 1050	(D) 100	(D) 5

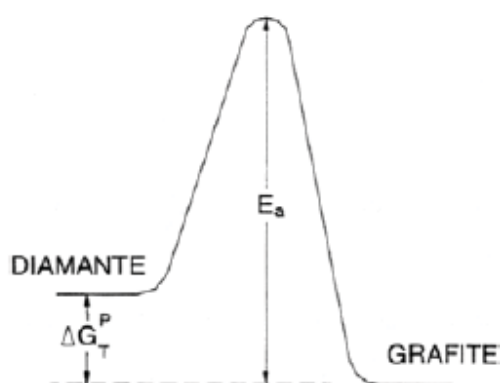


Figura 2.7 - Representação da barreira cinética entre as fases grafite e diamante, em pressão e temperatura ambientes [54].

À temperatura e pressão ambientes, o diamante é um polimorfo metaestável do carbono. A sua estrutura cristalina é uma variação da blenda de zinco, onde os átomos de carbono ocupam todas as posições (tanto do Zn como do S), como está indicado na Fig. 2.6(b). Dessa forma, cada átomo de carbono se liga a quatro outros átomos, e essas ligações são totalmente covalentes. Isso é chamado de estrutura cristalina esfalerita do diamante.

As propriedades físicas do diamante o tornam um material muito atrativo do ponto de vista de suas propriedades físico-mecânicas. Ele é extremamente duro e possui uma condutividade elétrica muito baixa; essas características são devidas à sua estrutura cristalina e às fortes ligações interatômicas covalentes. Além disso, ele possui condutividade térmica alta para um material não metálico, é opticamente transparente em luz visível e infravermelha do espectro eletromagnético, e possui um elevado índice de refração.

Desde a metade da década de 1950, foram desenvolvidas técnicas para a produção de diamantes sintéticos [19].

Ao longo dos últimos anos, têm sido produzidos os filmes finos de carbono tipo diamante [30]. As técnicas de crescimento destes filmes envolvem reações químicas na fase de vapor (CVD), que são seguidas pela deposição do filme [34]. As espessuras máximas dos filmes são da ordem do milímetro. O filme diamantado é policristalino e pode consistir de grãos muito pequenos e/ou grãos relativamente grandes; além disso, o carbono amorfo e grafite podem estar presentes.

As propriedades mecânicas, elétricas e óticas dos filmes de diamante se aproximam das do diamante bruto. Essas propriedades desejáveis foram e continuarão a ser exploradas de modo a criar produtos novos e melhores.

2.4.3 O carbono amorfo

São conhecidas três fases estáveis a base de carbono: grafite, diamante (fase de alta pressão) e mais recentemente carbene. Existe também uma forma de carbono metaestável – carbono amorfo. Estado amorfo é estado sólido da substância que caracteriza-se pela isotropia de propriedades e ausência de ponto de fusão.

Com o aumento da temperatura a substância amorfa amolece e se transforma gradualmente em estado líquido. Na substância amorfa existe a concordância na disposição de partículas vizinhas (ordem à pequena distância). Com o aumento da distância esta concordância diminui e na distância de algumas constantes de rede do grafite desaparece. Por isso na substância amorfa não existe a ordem à média e grande distância.

O carbono amorfo (a-C) é um estado de carbono, metaestável e que contempla uma vasta gama de possíveis arranjos atômicos e ligações químicas.

Existem diversos tipos de materiais de carbono amorfo, por exemplo: vários tipos de negro - carbono amorfo disperso, resultado por exemplo da dissociação do CH_4 , carbono vítreo, algumas fibras a base de carbono, filmes de carbono amorfo obtidos pelos métodos PVD, CVD e etc. Esses filmes têm dureza visível e podem ser chamados de filmes de carbono tipo diamante DLC - diamond like carbon como na Tabela 2.4 [53].

Nestes filmes o carbono pode existir nas três formas de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1 cuja relação determina as várias propriedades: mecânicas, óticas, elétricas e etc [53].

É possível notar que filmes obtidos pelo método CVD contêm hidrogênio em várias quantidades dependendo dos parâmetros de sua deposição. Com o aumento do teor de hidrogênio nestes filmes as propriedades mecânicas têm tendência a decaírem. É conveniente mostrar a composição de várias formas de filmes de DLC hidrogenados (a-C:H) no diagrama de fase ternária (Fig.2.8).

Tabela 2.4 – Comparação das principais propriedades do carbono amorfo com outros materiais como diamante, grafite, C₆₀ e polietileno.

	sp ³	H (%)	Massa Específica(g/cm ³)	Gap (eV)	Dureza(GPa)
Diamante	100	0	3,515	5,5	100
Grafite	0	0	2,267	0	
C60	0	0		1,6	
Carbono evaporado	0	0	1,9	0,4-0,7	3
Carbono Bombardeado	5	0	3,2	0,5	
ta-C	73-80	0	2,94-3,1	2,5	20-80
a-C:H duro	40	30-40	1,6-1,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H macio	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50
Polietileno	100	67	0,92	6	0,01

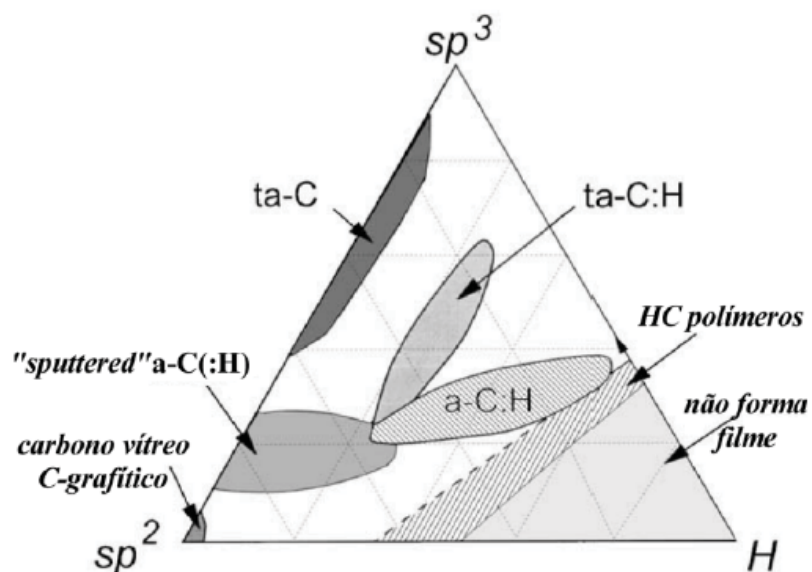


Figura 2.8. – Diagrama ternário para o carbono amorfo.

Este diagrama ternário foi mostrado pela primeira vez por Jacob e Moller [53]. Vários materiais de carbono amorfo como negro de fumo, carbono vítreo, a:C evaporado, estão no canto esquerdo abaixo do diagrama de fase ternário. Dois polímeros de hidrocarboneto como o polietileno (CH₂) e poliacetileno (CH)_n estão no canto abaixo do triângulo a direita. Abaixo desta faixa de polímeros não

existem ligações ordinárias C-C apenas formas moleculares. Isto significa que não existem filmes DLC nesta faixa.

Métodos de deposição física de vapor foram desenvolvidos para produzir carbono amorfo com aumento do grau de ligações sp^3 (lado esquerdo do diagrama de fases ternário) . Carbono amorfo com alto grau de ligações sp^3 foi sugerido por McKenzie denominar como carbono amorfo tetraédrico (ta-C) para distinguir esta forma de a-C ligações sp^2 . Usando os métodos de pulverização e a deposição química de vapor foram obtidos filmes DLC a -C:H quando o conteúdo de hidrogênio for bastante grande (indicado no centro do diagrama ternário) . Filmes ta-C com hidrogênio foram obtidos por método de deposição química de vapor por alta densidade de plasma por Weiler et al. [53]. O método de deposição PVD possibilita obter filmes sem hidrogênio .

Atualmente é possível produzir filmes de carbono amorfo de maneira controlada afim de obter-se a concentração de hidrogênio e de estados sp^2 e sp^3 que se deseja. Podemos representar os diferentes tipos de carbonos amorfos na forma de um diagrama ternário (Fig. 2.8), no qual as três principais variáveis de formação dos carbonos amorfos estão apresentadas.

As concentrações de estados sp^2 e sp^3 e de hidrogênio definem a estrutura e as propriedades físicas dos carbonos amorfos. Algumas regiões do diagrama definem grupos específicos de carbonos, tais como os carbonos amorfos formados por “sputtering”, os tetraédricos (ta-C), os grafiticos (ga-C), assim como suas fases hidrogenadas. Também estão representadas as regiões do carbono vítreo, dos polímeros HC e a região na qual não se forma filme [53].

A investigação e modelagem teórica da estrutura dos diversos tipos de carbonos amorfos existentes é bastante complexa. A existência de ambos estados sp^2 e sp^3 diversifica os possíveis arranjos atômicos existentes durante o crescimento de filmes de carbono amorfo. Embora comumente os carbonos amorfos sejam caracterizados pela sua quantidade de hidrogênio e pela concentração de estados sp^2 e sp^3 , o grau de ordem de curto e médio alcance de suas ligações químicas pode afetar de forma significativa suas propriedades físicas. Um dos modelos mais conhecidos para a descrição da estrutura atômica de filmes de carbono amorfo é o modelo de “clusters”, proposto por Robertson.

2.5 OS FILMES DLC (DIAMOND LIKE CARBON)

Entre o conjunto dos carbonos amorfos, existe um importante grupo que se caracteriza por ter propriedades físicas semelhantes às do diamante cristalino. Este grupo apresenta alta dureza (maior do que 10 GPa), baixo coeficiente de atrito, inércia química e transparência na região do infra-vermelho. Devido a essas características esse conjunto de carbonos amorfos recebe o nome de “*diamond-like carbons*” ou DLC.

Os métodos de deposição e de crescimento do filme DLC a-C:H assim como suas propriedades foram descritos em artigos por Robertson [55-58]. Estes filmes encontraram algumas aplicações tais como em indústrias químicas,

aplicações biológicas, tecnologia espacial, discos rígidos, etc. Neste caso a utilização de lubrificante líquidos não é possível, pois a camada de filme de DLC a-C:H se comporta como um lubrificante [59-60]. Devido a insuficiente dureza dos filmes a-C:H os mesmos encontram limitações para aplicações tribológicas.

Nos últimos dez anos, houve um aumento no interesse em filmes de DLC livres de hidrogênio também conhecido como carbono amorfo ta-C.

Os filmes ta-C em geral são produzidos usando alvos de carbono de alta pureza pelo método do arco pulsado à vácuo como foram descritos nos trabalhos de Martin e Bendavid [61] e Hakovirta et al.[62] ou pela deposição de laser pulsado descrito em artigos de revisão por Voevodin et al . [63-64]. Os diferentes métodos de deposição estão resumidos em [65]. Para obter filmes de boa qualidade a energia cinética de íons de carbono devem variar entre 50 e 200 eV [65-66]. Filmes a-C:H têm valores de dureza entre 15-50 GPa enquanto que os filmes ta-C são geralmente mais duros com valores de dureza entre 30-80 GPa [61,63] .

As mais proeminentes vantagens dos filmes de DLC são sua alta dureza, baixo coeficiente de atrito e baixa taxa de desgaste. Sob condições tribológicas geralmente o mais “macio” dos dois materiais em contato que formam o par de atrito será desgastado. No caso do DLC, um comportamento diferente é freqüentemente observado. Produtos provenientes do desgaste dos revestimentos de DLC, os quais têm uma natureza gráfrica [63], são transferidos para a interface entre a superfície do material que está formando o par de atrito onde teremos a então chamada camada de transferência entre os materiais em contato. O DLC presente nesta camada de transferência têm um efeito de deslizamento entre os materiais em contato fazendo com que o material mais “macio” esteja protegido do desgaste e do próprio filme de DLC mais duro que está revestindo o material em contato e forma o par de atrito . Adicionalmente, os produtos provenientes do desgaste gráfico do DLC agem como um lubrificante sólido. O crescimento e especialmente a adesão desta camada de transferência depende criticamente das condições químicas da superfície do contra corpo e das condições tribológicas e de meio ambiente .

O DLC tem sido estudado extensivamente como um revestimento tribológico assim descrito em artigos de revisão por Grill [57,58], Donnet [60], Gangopadhyay [67] e Holmberg et al [68] e está estabelecido também em diversas aplicações industriais [53,69] .

O filmes DLC contêm uma parte significativa de ligações sp^3 e sp^2 , podendo ser classificados em três grupos:

- Amorfos hidrogenados (a-C:H), contendo menos de 50% de ligações sp^3 com porcentagem de hidrogênio;
- Amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C), contendo alta porcentagem de ligações sp^3 (> 70 %) e um teor mínimo de hidrogênio.
- Amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-C:H), contém menos do que 70 % de ligações sp^3 .

2.5.1 Obtenção dos filmes “Diamond Like Carbon” - DLC

Os processos de obtenção dos filmes de diamante sob pressões menores do que uma atmosfera e a temperaturas em torno de 1027 °C surgiram na década de cinquenta, simultaneamente na Rússia e nos Estados Unidos . Eram baseados na utilização da ação orientadora das forças superficiais do cristal diamantado, que serviu no processo como substrato [1,30-32] .

Os processos de cristalização química do diamante tinham velocidade linear baixa e transcorriam somente na superfície diamantada. Além disso, nestes processos, simultaneamente com diamante, germinavam e cresciam outras formas de carbono (não diamantados) , as quais interrompem o crescimento da fase diamantada. A utilização da reação química de transporte (sistema hidrogênio-grafite-diamante, $T=1727$ °C) no método da cristalização química do diamante da fase gasosa [33] em conjunto com o processo de ativação da fase gasosa [1,34] permitiram resolver as sérias dificuldades acima indicadas e, posteriormente possibilitaram desenvolver os métodos de obtenção de filmes “diamond like carbon” – DLC .

Os métodos de ativação da fase gasosa são os seguintes : térmico, diferentes tipos de descargas – de corrente constante, de campo elétrico permanente, de radiofrequência , microondas , químico (oxidação de C_2H_2 pelo oxigênio), fotoquímico (laser de luz de ondas curtas para ativação do gás e/ou substrato) [1,70-72] .

A avaliação das instalações existentes [1,3,4,9,10,14,17,73] e a experiência acumulada em obtenção dos filmes “diamond like carbon” para aplicações tribológicas [8,10,14-18,29,73], mostraram as vantagens das instalações à base do método PVD, diante de outros métodos . Nas instalações PVD é mais fácil conseguir a otimização dos parâmetros do processo de deposição de filmes com propriedades mecânicas desejáveis. Os filmes podem ser depositados nos substratos em temperatura ambiente (25° C) que são bem menores do que as temperaturas de deposição nas instalações à base do método de deposição química de vapor CVD (250°C). As suas propriedades tais como alta microdureza, baixo coeficiente de atrito, resistência à corrosão e outras podem garantir a proteção segura ao desgaste e a aplicação em próteses biomédicas.

2.5.2 Técnica PVD – Deposição Física de Vapor (Physical Vapour Deposition)

Os filmes DLC podem ser produzidos por inúmeras técnicas dentre os principais métodos citamos PVD e CVD .

O método PVD de obtenção do filme de carbono “diamond like carbon” a vácuo [73] inclui as seguintes etapas : a colocação da amostra na câmara a vácuo (1,6,10) no carrossel (11,12); o tratamento da superfície da amostra com íons acelerados (2,3,4,5); a deposição da subcamada de material na superfície tratada

da amostra (3); a pulverização a vácuo pelo arco elétrico do cátodo de grafite (7,8) da mancha catódica e a obtenção do plasma de carbono. A aceleração do componente iônico do plasma de carbono ; a deposição do plasma obtido de carbono sobre a superfície da amostra e a obtenção do filme de carbono “diamond like carbon” . A utilização da descarga elétrica do arco de pulso (9) para a excitação da multidão das manchas catódicas na superfície do topo do cátodo de grafite , as quais deslocam-se pela superfície do topo do cátodo com velocidade de 10 a 30 m/s e geram o plasma de carbono com energia dos íons de 30 a 100 eV e com concentração dos íons no plasma de 10^{12} a 10^{14} cm^{-3} . A amostra na câmara a vácuo é isolada de eletricidade .

A temperatura na superfície da amostra é mantida entre 200 e 350 °C através de regulação da frequência de repetição dos impulsos da descarga.

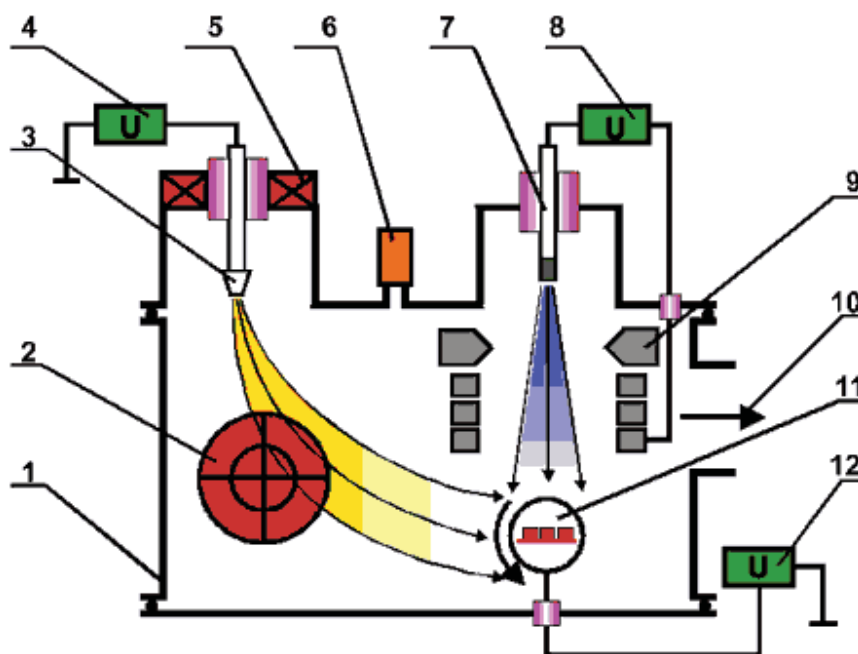


Figura 2.9 – Esquema de disposição das fontes do plasma metálico e de carbono nas instalações de plasma de arco de pulso a vácuo – Método PVD. [Patinor Coatings – Deposition Process and Equipment]

LEGENDA DA FIGURA 2.9

1. Câmara a Vácuo
2. Sistema magnético de deflexão
3. Fonte estacionária do plasma metálico
4. Fonte de energia elétrica para a fonte estacionária do plasma metálico

5. Sistema magnético focalizador
6. Manômetro
7. Fonte de pulso do plasma de carbono
8. Fonte de energia elétrica para a fonte de pulso do plasma de carbono
9. Ânodo da fonte de pulso do plasma de carbono
10. Bombagem do sistema a vácuo
11. Carrossel com os substratos
12. Fonte de voltagem do deslocamento

2.5.3 Técnica CVD – Deposição Química de Vapor (Chemical Vapour Deposition)

O crescimento de filmes de diamante utilizando a técnica CVD deposição química a partir da fase vapor pode ser definida como um processo onde gases quimicamente reativos são transportados para uma câmara onde uma reação é ativada usando-se diferentes métodos. Os filmes são formados pela difusão de gases hidrocarbonetos na superfície do substrato. Quando o processo é utilizado para formar e crescer filmes sem ativação ele é denominado epitaxial.

Epitaxia é a cristalização orientada de uma substância da fase de vapor na superfície de um substrato .

O processo CVD, pode ser descrito pela seguinte seqüência de etapas:

- 1- reagentes gasosos específicos e gases diluentes inertes são introduzidos em determinada quantidade (com fluxo controlado) em uma câmara de reação;
- 2- os reagentes gasosos reagem entre si com formação de produtos incluindo átomos e íons de carbono ;
- 3- os gases e produtos específicos difundem-se até a superfície do substrato;
- 4- os átomos de carbono adsorvidos reagem formando o filme;
- 5- os subprodutos da reação são desadsorvidos e removidos da câmara.

A energia necessária para a ocorrência da reação pode ser provida por diferentes fontes de energia (elétrica, arco, laser, etc). No entanto a energia térmica é a mais utilizada. Embora seja desejável que a reação química ocorra apenas na superfície, ou pelo menos perto dela (a chamada reação heterogênea), normalmente ela pode ocorrer também na fase gasosa (reação homogênea). A reação homogênea produz partículas que se introduzem no filme resultando em pouca aderência, baixa densidade e alta concentração de defeitos [74] .

A impossibilidade de se obter filmes DLC livres de hidrogênio por métodos CVD, está no fato deste utilizar gases hidrocarbonetos.

2.5.4 Modificação de um filme com base em carbono

Tendo como base os filmes DLC ta-C ou a-C:H, pode-se obter modificações significativas em suas propriedades quando realizadas alterações em sua composição por dopagem de alguns elementos .

Pode-se obter essas modificações quando se utiliza a técnica da dopagem com elementos como WC, Cr, Ni, Ti , Si ou etc [73]. Pode ser realizado antes da deposição um tratamento termoquímico diretamente no substrato (nitretação, carbo-nitretação, tempera, etc), chamado tratamento duplex. O dopante mais utilizado é o WC (carbeto de tungstênio) pois promove uma excelente adesão ao aço, alta elasticidade, inércia química e baixo coeficiente de atrito e desgaste. Os filmes a-C:H tendem a apresentar um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da rugosidade provocada pelo método de deposição CVD (por utilizar gases de hidrocarbonetos como visto anteriormente) . Este efeito pode ser minimizado com a dopagem por silício [75] .

Cada grupo tem propriedades diferentes. O coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste do a-C:H depende do método de deposição, dos parâmetros para este utilizados e do meio ambiente em que está sendo exposto [76]. Em geral, tendo baixo coeficiente de atrito em ambientes secos e inertes.

Para os revestimentos tipo ta-C, têm-se excelente resistência e baixo coeficiente de atrito para os teste realizados em atmosfera normal ou em água [77].

A aplicação destes revestimentos pode melhorar o atrito e a resistência ao desgaste. Contudo, há um problema na sua aplicação para elementos de máquinas. Devido às altas cargas de contato e carregamentos complexos, deformações plásticas na região da interface revestimento/substrato podem se iniciar no substrato. Se o substrato é de baixa dureza sua deformação pode levar à fratura do revestimento e até seu destacamento.

A capacidade do filme em suportar carga depende fundamentalmente do substrato. Com a combinação própria de um tratamento superficial e subsequente revestimento (conhecido como tratamento Duplex), às características do substrato podem ser alteradas de maneira que possa suportar as cargas ao quais está exposto e a superfície tenha resistência ao desgaste devido ao revestimento duro [78]. Também, pode ocorrer, no caso dos revestimentos a-C:H, o destacamento do filme devido às tensões internas no filme, geradas pelo hidrogênio. Neste caso, a deposição de filmes intermediários pode ser aplicada. Diminuindo assim o gradiente de tensões entre o substrato e o filme, levando a uma transição gradual [79].

Através da implantação iônica , pode-se utilizar o Ni como dopante . Ele promove a diminuição das ligações sp^2 ($C=C$) e do teor de hidrogênio no filme , sem que haja diminuição das ligações sp^3 .

2.6 MÉTODO DE FORMAÇÃO DO CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE NO POLIETILENO DE PESO MOLECULAR ULTRA-ALTO

O método de formação do revestimento de carbono amorfo tipo diamante no polietileno consiste em se instalar a amostra de polietileno em uma câmara a vácuo onde a superfície do polietileno será purificada por íons de argônio acelerados onde estará sendo depositada nesta superfície tratada uma subcamada de titânio, após esta deposição é realizada a descarga por arco pulsado a vácuo do cátodo de grafite da mancha catódica e obtêm-se o plasma de carbono. Acelerando-se o componente iônico do plasma de carbono e realizando sua deposição na superfície do polietileno obtemos o filme duro de carbono amorfo tipo diamante.

É utilizada a descarga de arco elétrico de pulso para a excitação das inúmeras manchas catódicas na superfície do topo do cátodo de grafite, as quais deslocam-se pela superfície do topo do cátodo com velocidades de até 100 m/s e acabam por gerar o plasma de carbono com energia iônica de 15 a 35 eV e concentração de íons no plasma de 10^{12} a 10^{14} cm^{-3} , além disso a amostra de polietileno na câmara a vácuo é isolada da eletricidade.

A temperatura do polietileno é mantida a 25 °C através da regulação da frequência de repetição de pulsos de descarga e de escolha de valores correspondentes da energia dos íons de carbono.

A relação sp^3/sp^2 das quantidades relativas de ligações diamantadas sp^3 e ligações de grafite sp^2 do filme de DLC (ta-C) dependem essencialmente dos parâmetros da sua obtenção [17], (método PVD) e por isso é possível elaborar os regimes de deposição dos filmes com valor variado da sua dureza e, em consequência, determinar os ótimos valores de dureza e aderência do filme com diferentes materiais de substratos.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO FILMES DE DLC

3.1.1 Análise de hidrogênio por reação nuclear

As técnicas de análise de hidrogênio por feixe de íons empregadas neste trabalho foram efetuadas no acelerador de íons Tandetron de 3MV do Instituto de Física da UFRGS. Utilizou-se a técnica de análise por reação nuclear (NRA, “*nuclear reaction analysis*”). Nesta técnica foram utilizadas quatro amostras de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) sendo duas amostras depositadas por PVD com 0,35 μm (350nm) e 0,25 μm (250nm) de espessura de filme de carbono amorfo e duas amostras onde foram crescidos os filmes por CVD com 2,5 μm (2500nm) e 5,0 μm (5000nm) de espessura. A amostra com 350 nm foi depositada com energia de 15eV a uma distância de 600 milímetros do feixe de fluxo de íons. A amostra com 250 nm foi depositada com energia de 31 eV a uma distância de 100 milímetros do feixe de fluxo de íons fazendo com que adesão filme substrato fosse muito maior do que a amostra com 350 nm de espessura. As outras amostras foram obtidas utilizando a deposição química de vapor onde gases quimicamente reativos (H_2 e CH_4) foram transportados para uma câmara de reação ativada termicamente.

As medidas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) não puderam ser realizadas porque o substrato e o filme são compostos por carbono que é o elemento em maior quantidade. Desta forma os espectros que estavam sendo obtidos não puderam ser separados. Esta informação é importante para se determinar a densidade atômica dos filmes e com esse resultado fazer a correção de “*stopping*” (freamento de íons) na análise de NRA. Deste modo o que pode ser feito foi utilizar inicialmente o valor da massa específica do filme de carbono amorfo igual a 2,86 g/cm³ e efetuar os cálculos por método iterativo. O erro na determinação da concentração em torno de 3 % não compromete o resultado final da concentração de hidrogênio em percentual atômico.

Os espectros de RBS têm o objetivo de determinar as concentrações de impurezas e obter a densidade real (átomos por cm²) dos filmes de carbono. O princípio da técnica de RBS está fundamentado no retroespalhamento elástico (Fig. 3.10), ou seja, colisão frontal que um íon incidente com energia E_0 pode sofrer ao se aproximar de um núcleo atômico na superfície ou dentro de uma determinada profundidade da amostra analisada. Durante a colisão elástica, parte da energia do projétil (íon incidente) é transferida ao átomo alvo, de forma que o projétil, após o evento, recua com energia E_1 , menor que E_0 . A partir da análise da energia dos íons retroespalhados, é possível inferir a massa do núcleo atômico atuante como centro espalhador e portanto conhecer a composição atômica da amostra mostrado de forma esquemática na (Fig.3.11).

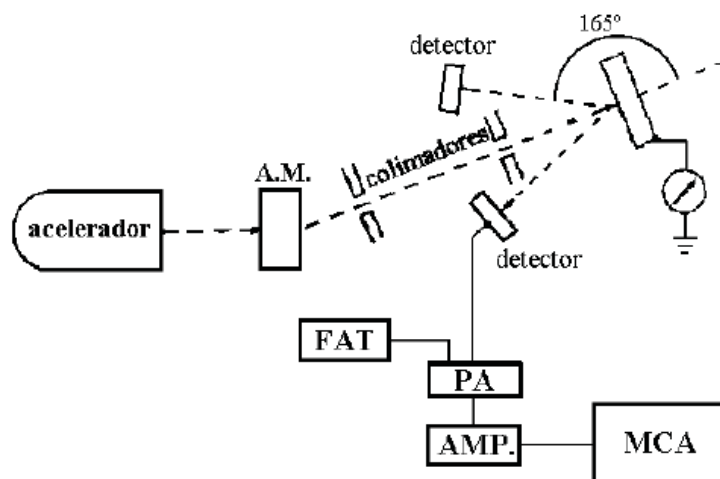


Figura 3.10 - Desenho esquemático de um experimento de RBS, onde A.M. é o analisador magnético, PA é o pré-amplificador, FAT é a fonte de alta tensão, AMP. é o amplificador e MCA é o analisador multicanal [80] .

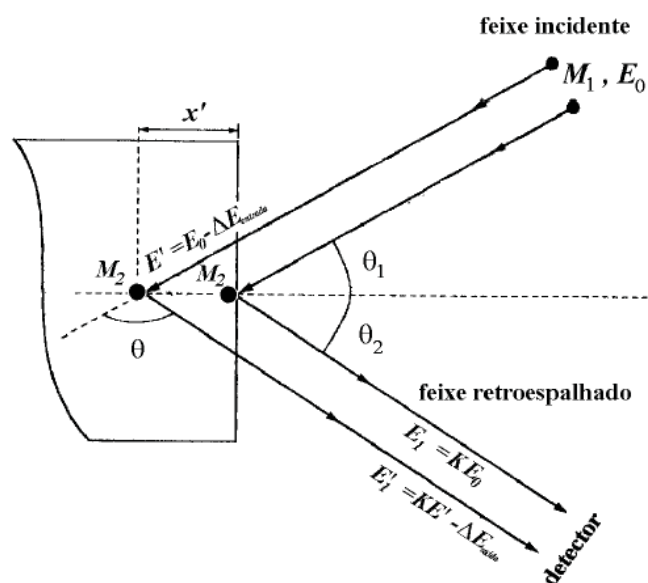


Figura - 3.11 Ilustração do processo de colisão frontal entre um feixe de íons de massa M_1 e energia E_0 com átomos de massa M_2 [80].

Além de dados qualitativos referentes a composição atômica da superfície e do interior de uma amostra, a técnica de RBS fornece informações quantitativas dos elementos presentes na amostra. O número de íons retroespalhados por um determinado elemento em uma dada profundidade da amostra é proporcional à concentração deste elemento na respectiva profundidade. Além disso, a análise quantitativa deve levar em conta a seção de choque de espalhamento, ou seja, a probabilidade de haver o evento colisional (Fig. 3.12) e de que este seja detectado dentro de um ângulo sólido.

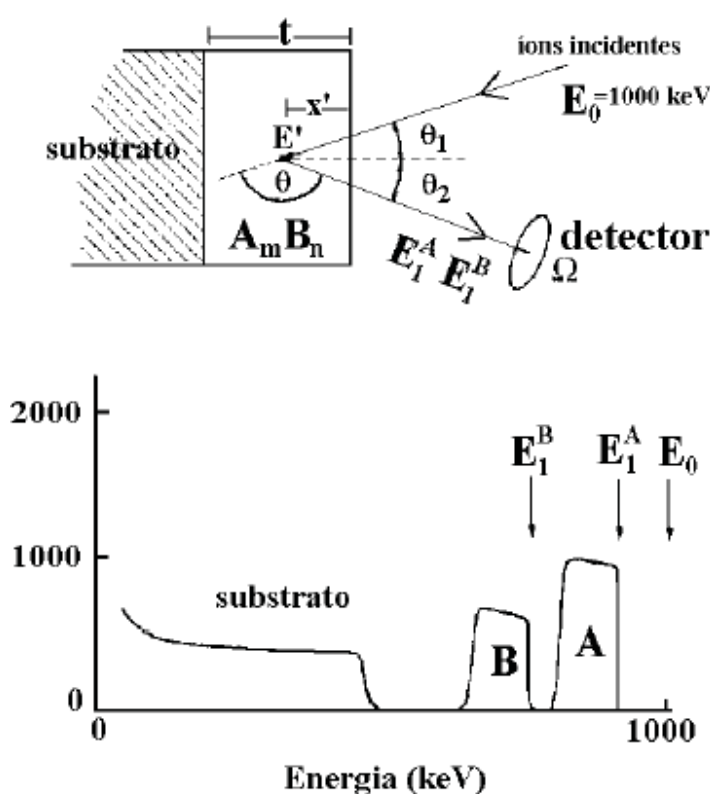


Figura 3.12 -Mostra, de forma pictórica, os eventos colisionais de um feixe de íons em uma amostra e seu respectivo espectro de RBS [81].

Embora a técnica de RBS seja bastante eficaz no controle de impurezas e homogeneidade dos filmes, sinais relativos a pequenas quantidades de oxigênio (<5 % at.) dificilmente são bem resolvidos no espectro de RBS. Utilizando a mesma geometria e o mesmo aparato experimental usado no RBS, é possível realizar um experimento de retroespalhamento com seção de choque de espalhamento para o oxigênio maior do que a de Rutherford. Esta seção de choque é atingida quando incidimos um feixe de He^{++} com 3,035 MeV. O fenômeno físico envolvido é a reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$, cuja ressonância situa-se em 3,035 MeV e a largura é de 11 keV. A seção de choque

da reação é 24 vezes maior do que a de espalhamento Rutherford, fazendo com que a detecção de pequenas quantidades de oxigênio seja possível (Fig. 3.13).

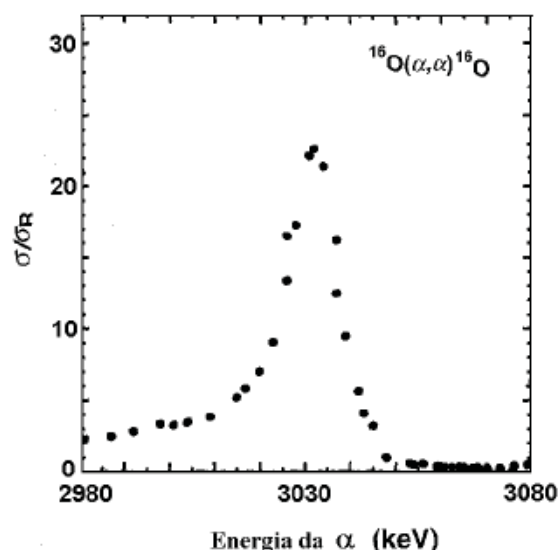


Figura 3.13 – Seção de choque de espalhamento σ para a reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$, comparada com a seção de choque de espalhamento Rutherford σ_R calculada para a mesma energia [82].

3.1.2 Espectroscopia Raman

Os experimentos foram executados no Laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química. Foi utilizado um Espectrofotômetro Raman Renishaw acoplado a um microscópio ótico com resolução espacial de um micrômetro utilizando um laser de Argônio com comprimento de onda na faixa de 514 nm com potência do laser de 20 mW. As medidas foram feitas no ar e a temperatura ambiente.

O feixe de luz proveniente do laser é opticamente desviado até o microscópio, incidindo na superfície da amostra com aproximadamente 1 cm de diâmetro. Com o objetivo de evitar um possível aquecimento local e danos pela incidência contínua da luz do laser sobre a amostra, o porta-amostra foi movimentado rapidamente em direções aleatórias. O tempo de aquisição de dados variou entre 10 a 30 s.

A espectroscopia Raman apresenta grande utilidade no estudo de materiais à base de carbono. A partir dos espectros vibracionais Raman, diversas fases do carbono cristalino, bem como do amorfo, podem ser monitoradas. Utilizando radiação monocromática na região do visível como fonte de excitação, a espectroscopia Raman torna-se uma excelente técnica na investigação da microestrutura de sítios de carbono sp^2 .

Um fóton ao incidir sobre um material pode sofrer um espalhamento excitando modos eletrônicos, rotacionais e vibracionais característicos do material. Dois fenômenos são os responsáveis pelos modos vibracionais, o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman. Os espalhamentos possuem regras de seleção distintas. Para radiação com um único comprimento de onda, se um dos espalhamentos vibracionais ocorre para uma dada ligação entre dois átomos o outro não ocorre.

O espalhamento Rayleigh ocorre quando a luz sofre um espalhamento elástico, ou seja, um fóton incidente com uma frequência $[\nu]$ não sofre mudança no seu comprimento de onda. Os modos vibracionais excitados nesse caso mudam os dipolos elétricos no material porém não alteram a sua polarizabilidade.

No espalhamento Raman, um fóton com uma frequência incidente $[\nu_i]$ ao ser espalhado sairá com uma frequência $[\nu_f]$ diferente da incidente. Essa diferença de frequências $[\nu_i - \nu_f]$ é resultante do espalhamento inelástico sofrido pela luz. Um espectro Raman tem como eixos a intensidade do espalhamento e o deslocamento Raman, que vem a ser a diferença dos inversos dos comprimentos de onda do fóton incidente e do espalhado (número de onda, unidade de cm^{-1}).

A origem do espectro Raman pode ser explicado usando a teoria eletromagnética clássica para investigar a interação da radiação eletromagnética com uma molécula isolada. Considerando uma onda com uma frequência inicial ν_i com um vetor campo elétrico \vec{E} , podemos escrever o campo como sendo:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_i t) \quad (1)$$

Onde E_0 é a amplitude e t o tempo. Se uma molécula diatômica com esse fóton, o momento de dipolo induzido é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_i t) \quad (3)$$

Onde α é a polarizabilidade

Se a molécula vibra com uma frequência ν_m , o deslocamento nuclear q pode ser escrito como

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (4)$$

onde q_0 é a amplitude vibracional. Para pequenas amplitudes α é uma função linear de q , podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (5)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\partial \alpha / \partial q$ é a taxa de mudança de α com respeito a mudança da posição q em relação a posição de equilíbrio. Combinando as equações 3,4 e 5 tem-se :

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos(2\pi \nu_m t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_i t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi \nu_i t) \cos(2\pi \nu_m t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_i t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \left\{ \cos [2\pi(\nu_i + \nu_m)t] + \cos [2\pi(\nu_i - \nu_m)t] \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

O primeiro termo da equação (6) é o que descreve o espalhamento Rayleigh, o segundo termo é o que descreve o espalhamento Raman com radiação com frequências $\nu_i + \nu_m$ (anti-Stokes) e $\nu_i - \nu_m$ (Stokes). Na (Fig.3.14) tem-se uma representação gráfica do espalhamento Raman Stokes e anti- Stokes.

Os modos ocorrem simultaneamente, dependendo do estado vibracional inicial das moléculas no material. À temperatura ambiente, a maior parte das moléculas se encontra no estado fundamental, com isso as linhas Stokes possuem uma intensidade maior. A diferença na intensidade entre as linhas Stokes e anti-Stokes pode ser usada como uma medida da temperatura do material, pois quanto maior a temperatura, maior será a quantidade de moléculas fora do estado vibracional fundamental. No caso de um sólido, maior será a quantidade de fonons fora do seu estado fundamental.

Em filmes de carbono amorfo, duas bandas características são ativas para espectroscopia Raman em torno de 1355 cm^{-1} e em 1575 cm^{-1} respectivamente denominadas bandas D (de desordem) e G (de grafite). A banda G é devido a pequenos domínios gráficos presentes nos filmes e tem uma simetria E_{2g} [53]. Esta simetria pode ser vista na (Fig.3.15 a) e envolve movimentos das ligações de pares de carbono sp^2 no plano. O pico D é um modo de respiração dos átomos com simetria A_{1g} [53] como indicado na (Fig.3.15 b). Este modo é proibido para um grafite perfeito, só se tornando ativo na presença de desordem.

O aparecimento da banda D pode ser explicado por uma grande número de picos de densidade de estados em pontos $k \neq 0$ na zona de Brillouin. Em filmes de carbono amorfo, que não têm simetria translacional de longo alcance, o momento do cristal não necessita ser conservado e os fonons de qualquer vetor atravessando a zona de Brillouin podem contribuir para o espectro Raman [53].

A posição e a largura e a razão das intensidades dessas bandas podem ser associadas ao tamanho e ao número de domínios gráfiticos [53].

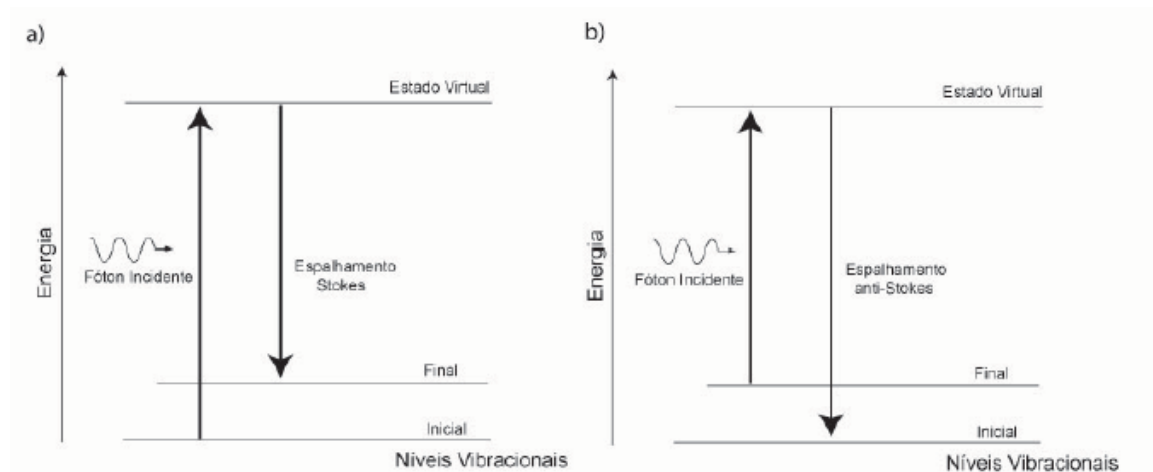


Figura 3.14 : Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman; a) Espalhamento Raman Stokes b) Espalhamento Raman anti-Stokes

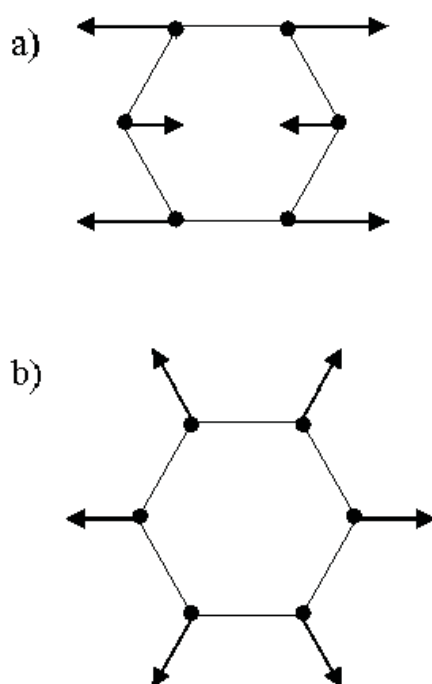


Figura 3.15 : Modos de simetria a) E_{2g} e b) A_{1g}

3.1.3 Nanoindentação

As propriedades nanomecânicas dos filmes de DLC – Diamond like carbon ta-C e a-CH depositados sobre o polietileno pelos métodos PVD e CVD, foram investigados através do uso da técnica de nanoindentação. Os testes nanomecânicos consistem basicamente da obtenção de curvas de carga aplicada versus a profundidade de penetração da ponta de diamante do nanoindentador, a partir da superfície da amostra analisada. As medidas foram realizadas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UFPR. Um desenho esquemático do equipamento de nanoindentação é apresentado na(Fig. 3.16).

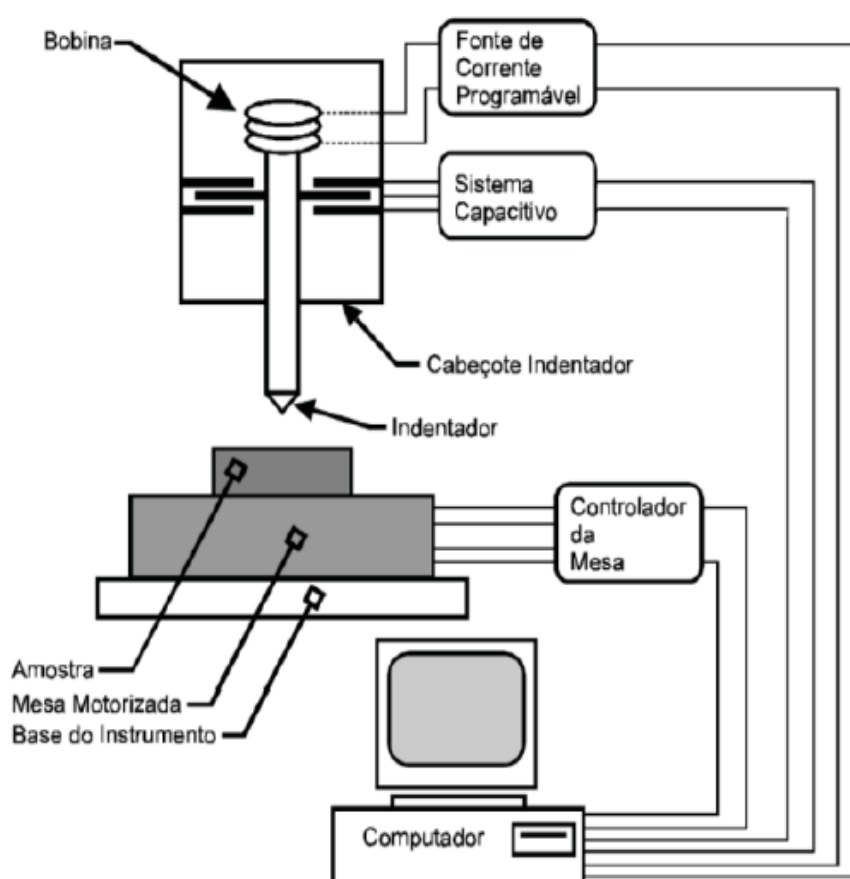


Figura 3.16 - Desenho esquemático do sistema do equipamento de Nanoindentação.

A amostra é colocada sobre uma mesa com movimentação no plano x-y, de forma que utilizando um microscópio com uma câmera CCD, é possível selecionar o ponto exato a ser estudado. A carga (força) aplicada pela ponta do nanoindentador sobre a amostra é selecionada pelo usuário, assim como outros

parâmetros tais como taxa de variação de carga, tempo de repouso com carga máxima, número e carga de indentações sucessivas, etc. Os dados de carga/descarga, profundidade de penetração e tempo são simultaneamente adquiridos.

Neste trabalho, foi utilizada uma ponta de diamante tipo Berkovich de formato piramidal com base triangular, onde cada lado faz um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base. A carga foi aplicada em forma de carregamento / descarregamento sucessivos com cargas crescentes num mesmo ponto para medir a variação da dureza e do módulo de elasticidade em função da penetração.

A dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) são calculados utilizando-se o método descrito por Oliver e Pharr [83]. Essas grandezas são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas (carregamentos e descarregamentos). A (Fig. 3.17) mostra uma representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma indentação e a (Fig.3.18) apresenta a respectiva curva de carga/descarga em função da profundidade ou deslocamento da ponta de diamante na amostra.

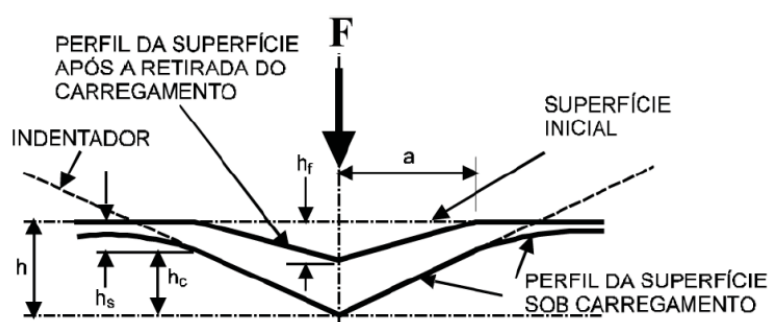


Figura 3.17 - Desenho esquemático de uma seção em dois momentos de uma indentação [83].

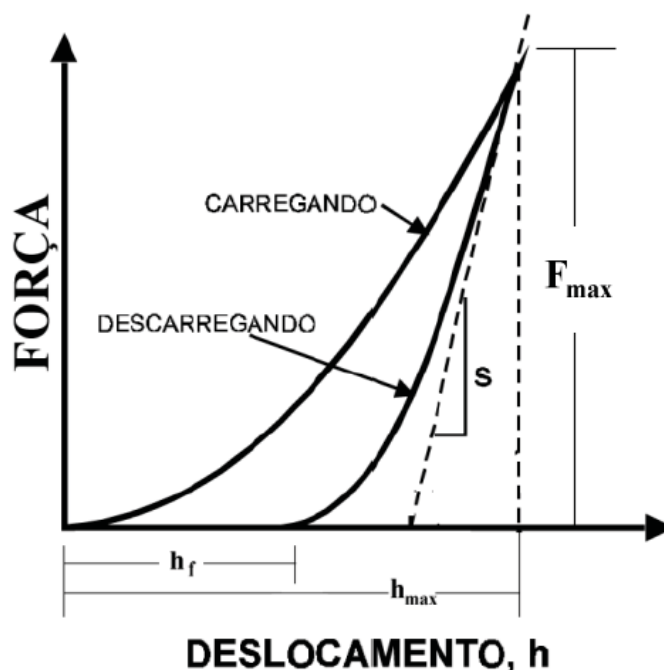


Figura 3.18 - Ciclo completo de carga e descarga de um teste de Nanoindentação [83] .

A dureza está relacionada com as propriedades plásticas, que determinam de que modo e o quanto um material sólido é deformado pelo efeito da aplicação de uma força perpendicular à superfície através de um penetrador feito de um material duro, como por exemplo, o diamante. Quanto menor a deformação permanente verificada, maior o valor da dureza H .

O módulo de elasticidade se relaciona com as propriedades responsáveis pela capacidade de recuperação da forma original do material. Uma superfície que tenha sido submetida a um penetrador apresenta uma determinada capacidade de recuperação durante o descarregamento. Quanto menor a recuperação, maior é a rigidez do material, e maior é o seu módulo de elasticidade E .

Nas últimas décadas, as técnicas utilizadas para medir essas grandezas em filmes finos e superfícies modificadas têm se desenvolvido muito . Anteriormente era feito a simples observação da impressão deixada por um penetrador na superfície do material de prova, sendo que agora é feita a monitoração em escala nanométrica da profundidade de penetração à medida que a mesma está sendo realizada [84] .

O refinamento das técnicas se deu em função da evolução tecnológica dos instrumentos de medida, motivada pela necessidade crescente de se caracterizar materiais para uso em diferentes segmentos tecnológicos [85-88] .

Através do controle da carga aplicada ao penetrador e da monitoração da profundidade de penetração na escala nanométrica, podemos detectar fenômenos peculiares como as excursões abruptas do penetrador no interior das amostras.

Em qualquer instante durante a carga, o deslocamento total do penetrador, h é dado por:

$$h = h_c + h_s, \quad (7)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. A carga e o deslocamento máximos são dados por F_{\max} e h_{\max} , respectivamente. Quando o penetrador está totalmente fora da amostra, a profundidade da impressão residual é dada por h_f . A área de contato projetada, A , é função da geometria da ponta de diamante e da profundidade de contato h_c . Para um penetrador Berkovich ideal,

$$A = 24,5 h_c^2. \quad (8)$$

A dureza H é então obtida através de:

$$H = \frac{F_{\max}}{A}. \quad (9)$$

O módulo elástico E do material analisado pode ser extraído a partir do módulo elástico reduzido E_r , a partir da seguinte relação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}, \quad (10)$$

onde E_i é o módulo elástico do indentador e ν^2 e ν_i^2 são as razões de Poisson da amostra analisada e do indentador, respectivamente. O módulo elástico reduzido E_r , cuja definição carrega consigo os efeitos de trabalharmos com penetradores não-rígidos, é dado por:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A}}, \quad (11)$$

onde β é uma constante com valor de 1,034 para o indentador Berkovich e S é a chamada rigidez (“*stiffness*”), dada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é:

$$S = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{F_{\max}}$$

(12)

3.1.4 Ensaios Tribológicos

Os ensaios tribológicos foram realizados no Laboratório de Tribologia e Revestimento do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR. Foi utilizado um Tribômetro Linear da marca CSM com deslizamento recíproco, pino sobre plano conforme mostrado na (Fig.3.19) .

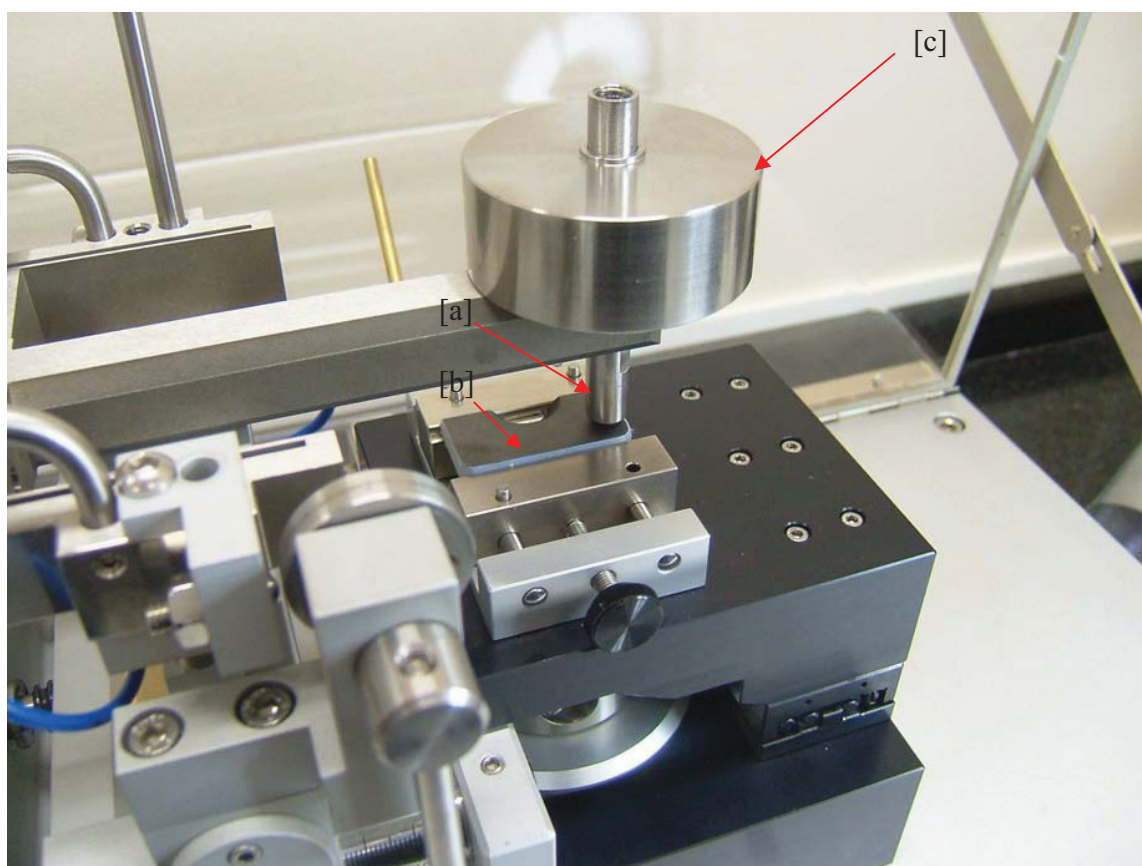


Figura 3.19 - Tribômetro Linear Recíproco – deslizamento pino sobre plano Laboratório de Tribologia e Revestimentos (DEMEC-UFPR).

[a] Pino onde está inserida uma esfera de aço 100 Cr6 com diâmetro de 6 mm .

[b] Amostra de UHMWPE com filme de DLC deposição por PVD com 1µm de espessura.

[c] Carga normal aplicada de 5 N.

A amplitude de deslizamento adotada foi de 20 mm com uma velocidade de 0,75 cm/s a uma temperatura ambiente de 22.5 °C. A atmosfera ambiente variou da ordem de 56 -61 % de umidade relativa .

A referência utilizada para adotar as condições de ensaio foram obtidas a partir dos experimentos de Jonhson [90] , pois em uma prótese real existe contato circular entre o acetábulo e a haste femoral . No equipamento tribológico utilizado para a obtenção das curvas de coeficiente de atrito, a amostra de UHMWPE utilizada foi plana, o qual é um caso especial de contato circular, onde uma das partes tem o raio muito grande .

Para aproximar o valor da pressão de contato máxima sobre a amostra do valor real, foi utilizada a teoria de contato de Hertz para obter um valor aproximado de carga utilizada no equipamento. Esta teoria se aplica em contato entre dois sólidos elásticos que possuem rugosidade relativamente baixa e podem ser descritos com raio de curvatura ortogonal tal como um toróide .

$$\text{Módulo de contato:} \quad 1/E_c = 1-v_1^2 / E_1 + 1 - v_2^2 / E_2 \quad (13)$$

O módulo de contato expressa as propriedades elásticas dos dois corpos (esfera de aço 100 Cr6 e amostra de UHMWPE) , como uma combinação em série de molas uma vez que a tenacidade é proporcional ao módulo de elasticidade para deformação plana :

$$\text{Raio de contato relativo:} \quad 1/R_c = 1/R_1 + 1/R_2 \quad (14)$$

O raio de contato relativo expressa a soma de curvaturas, ou raios inversos. O valor da curvatura é positivo para uma superfície convexa e negativo para uma superfície côncava. Qualquer raio pode ser positivo ou negativo desde que o raio relativo seja positivo uma vez que ele representa uma esfera equivalente em contato com um plano como visto na (Fig.3.20).

$$\text{Raio do círculo em contato :} \quad c = \left(\frac{3PRc}{4E_c} \right)^{1/3} \quad (15)$$

O tamanho do contato circular aumenta fracamente com o aumento da carga P e o raio de contato diminui com o aumento do módulo de contato.

$$\text{Pressão máxima de contato :} \quad P_{\text{máx}} = \frac{3P}{2\pi c} \quad (16)$$

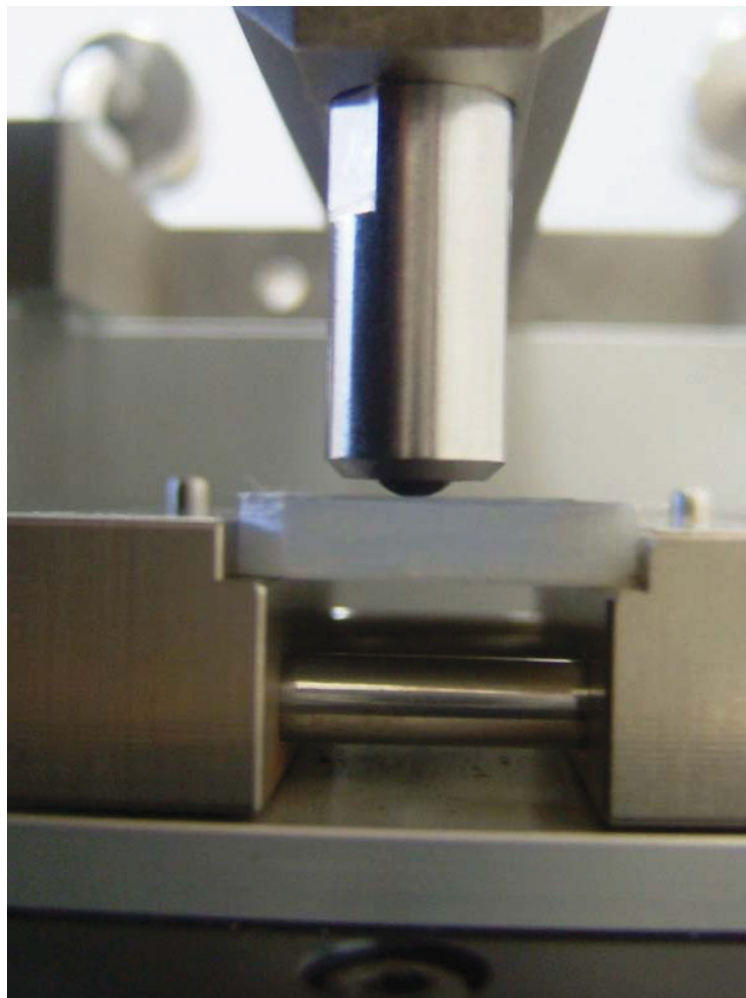


Figura 3.20 - Tribômetro Linear Recíproco . Vista lateral da interface UHMWPE revestido em contato com esfera de aço 100 Cr6.

A frequência de 2,38 Hz, equivalente a velocidade linear de 0,75 cm/s com carga normal de 5N são dados experimentais descritos na norma ASTM 732-00, *Standart Test Method for Wear Testing of Polimeric Materials for use in total Joint Prostheses* .

Foi possível obter os valores do coeficiente de atrito para o UHMWPE sem e com revestimento de DLC com as espessuras de 0,25 μm e 1 μm PVD e 2,5 μm e 5,0 μm CVD .

Os ensaios foram organizados em número crescente de ciclos motores de 5000 até 100.000 , onde cinco ensaios para cada número de ciclos foram realizados para posterior tratamento dos dados de ensaio e cálculo da média dos coeficientes de atrito através do programa do Origin 6.0. O procedimento para tratamento dos dados está no Anexo I .

Os ciclos motores correspondem a duas vezes o ciclo realizado na amostra. Isto se deve ao fato que em cada movimento realizado do deslizamento do pino sobre o plano, duas leituras são feitas, uma na ida e outra na volta do pino.

Esta padronização foi necessária, pois devido a elevada rugosidade dos filmes DLC, o início das curvas apresentaram muitas variações até adquirirem uma estabilidade na ordem dos 20000 ciclos motores.

Para o cálculo da taxa de desgaste, foi feita a perfilometria no Nanoindentador dos sulcos provenientes do atrito da esfera de aço sobre o UHMWPE. As áreas foram integradas considerando-se a elevada rugosidade que os filmes apresentaram, ou seja, as regiões com muitas dispersões tiveram que ser avaliadas na sua extensão para que somente os sulcos reais fossem considerados.

3.1.5 Preparação das amostras e deposição dos filmes de DLC

O material utilizado foi o polietileno de peso molecular ultra alto cortado em discos com diâmetro de 60 mm e espessura de 5 mm. Estas peças foram usinadas com o auxílio de uma fresa de topo e para melhorar o acabamento, foram submetidas ao lixamento com lixas d'água de diferentes granulações até o número 1000. Depois foi feito um acabamento superficial com flanela e água usando um torno com 18000 rotações por minuto até reduzir a rugosidade superficial conforme Tabela 3.1.

Os filmes foram depositados e os discos cortados em pequenas amostras regulares de 10x10x5mm, pois nesta dimensão serviriam tanto para serem analisadas no Nanoindentador, na Espectroscopia Raman, MEV, análise por reação nuclear e ensaios tribológicos. A esfera metálica que compôs o par de atrito era em aço 100 Cr6.

Conseguir a mínima rugosidade possível no substrato é importante pois conforme a incidência do bombardeamento do íons sobre o polietileno, o mesmo aumentava a sua rugosidade.

Os filmes de DLC foram depositados no Instituto Patinor Coatings Limited na Rússia em Moscou e seguiram os seguintes passos:

- 1- Os discos de UHMWPE foram quimicamente tratados com CCl_4 antes de serem colocados nas instalações de plasma de arco de impulso a vácuo (método PVD). A superfície do UHMWPE (substrato) foi tratada por íons de Argônio quando o mesmo já possuía alto potencial negativo de 1500 V. Foi depositada uma subcamada de titânio com 0,1 μm para melhorar a adesão do filme de DLC no UHMWPE. O filme de DLC é depositado após este tratamento superficial.
- 2- Verificou-se que a superfície do UHMWPE é bastante "sensível" quando submetida a ação do plasma (uma matéria no estado de ionização). A deposição do plasma leva a destruição da camada superficial do UHMWPE

e o aparecimento de micro-relevos bem desenvolvidos , como resultado há um aumento da rugosidade Ra (média aritmética das rugosidades) .

Foi necessário ativar camadas moleculares superficiais do UHMWPE para que posteriormente fosse realizada a deposição da sub-camada de titânio e houvesse uma melhor adesão desta camada.

É possível mudar os parâmetros tecnológicos de trabalho da fonte de íons de argônio e ativar as camadas moleculares superficiais do polietileno .

Tabela 3.1 - Rugosidades dos Filmes DLC

	Polietileno sem Revestimento	DLC PVD 0,25µm (Å)	DLC PVD 1 µm (Å)	DLC CVD 2,5 µm (Å)	DLC CVD 5,0 µm (Å)
Ra	357 Å	2000	1173	7700	3200
Rq	459 Å	2300	1443	1000	4100

As rugosidades dos filmes de DLC PVD foram menores por se trabalhar em temperatura ambiente. A degradação térmica é responsável por provocar micro relevos no UHMWPE, fazendo com que o filme ,que é também fino, acompanhe estes relevos aumentando a rugosidade.

Na deposição DLC CVD trabalhamos com temperaturas da ordem de 247°C o que ocasiona uma elevada destruição da camada superficial do UHMWPE devido a degradação térmica.

Essa camada adesiva foi depositada usando o gás CH₄ como atmosfera precursora, com tensão de auto-polarização de -350V, potência de 30W e com pressão interna na câmara de 10 Pa. Não houve quebra do vácuo entre a deposição dessa camada adesiva e o filme de carbono amorfo.

A camada foi depositado com CH₄ e não com C₂H₂ para um melhor controle da espessura . O filme formado a partir do C₂H₂ possui uma taxa de deposição muito elevada, sendo difícil o controle para a deposição de filmes muito finos por necessitarem de tempos muito curtos, enquanto que para o CH₄ esta taxa de deposição é menor, permitindo um melhor controle da espessura.

Para a deposição DLC PVD, a fonte estacionária de íons de titânio pode funcionar em condições analógicas como a fonte de íons de argônio,significando que esta fonte não vai destruir a superfície do UHMWPE. Para fluxo de íons de titânio dentro da câmara a vácuo é instalado um sistema de separação de fase de gotas (partículas neutras). É necessário que haja um sistema de separação de fase de gotas, pois partículas neutras não possuem carga para que apenas íons de titânio incidam sobre a superfície do UHMWPE. Caso contrário a partícula neutra do feixe estará incidindo sobre a superfície do UHMWPE e por ser “ mais pesado do que os íons “ estará aumentando a temperatura da superfície e como consequência aumentando também a rugosidade . Quando o íon bate e retarda, a sua energia cinética transformasse em calor. A utilização de fluxo puro de íons de

titânio sob potência dos íons não muito alta não leva a destruição indesejável da superfície do UHMWPE porque a rugosidade não aumenta.

A destruição da superfície do UHMWPE ocorre sob a deposição de íons de carbono com o uso do método de arco de impulso. Este efeito de destruição é observado sob qualquer potência de fonte e tempo mínimo entre os impulsos quando as espessuras dos filmes de carbono amorfo obtidos forem maiores do que $0,3 - 0,35 \mu\text{m}$.

A deposição do filme de carbono amorfo ocorreu quando a energia de íons variou entre 10-50 eV . Esta energia não levou ao aquecimento significativo das amostras de UHMWPE.

Para diminuir a destruição da superfície do UHMWPE por partículas neutras foi aumentada a distância entre o cátodo de grafite (fonte de íons) de 100 mm (distância comum para revestir superfície metálica) para 600 mm.

Foram realizados alguns experimentos para determinarmos a distância onde o polietileno estaria sofrendo a menor destruição possível. Cuidando para que a qualidade de deposição do filme não fosse prejudicada.

Com o aumento da distância do cátodo de grafite para 600 mm, parte das partículas neutras saíram do fluxo de plasma (horizontal) e não atingiram a superfície do UHMWPE.

O teor de partículas neutras no fluxo de íons depende do valor de voltagem do ânodo da fonte, por isso esse valor foi reduzido na sua magnitude o mínimo possível . Decidiu-se aumentar os intervalos entre as deposições para resfriar a superfície do UHMWPE. Por exemplo, espessura de $0,3 \mu\text{m}$ que corresponde 5000 impulsos de plasma de carbono , pode-se conseguir usando incidências de 500 impulsos com intervalos de 10 minutos . Ao mesmo tempo depois deste experimento, as amostras de UHMWPE retiradas da câmara a vácuo estavam com temperaturas entre 25-30°C , o que pode-se confirmar as mudanças de relevo da superfície do polietileno em caráter local conforme mostram as Figuras 3.21 e 3.22 , ou seja a energia cinética de cada partícula neutra do grafite que incide na superfície se transforma em calor fundindo uma pequena área no local .

O fato do processo de deposição dos filmes terem sido realizados em atmosfera de argônio , contribuiu para a diminuição da temperatura da amostra do UHMWPE . Os filmes em todos os substratos foram depositados sob pressão de 10^{-3} Pa na câmara a vácuo . A temperatura dos substratos durante o processo de deposição ficou entre 25-50 °C dependendo da espessura dos filmes obtidos. A espessura de deposição está diretamente relacionada com o tempo e energia dos íons .

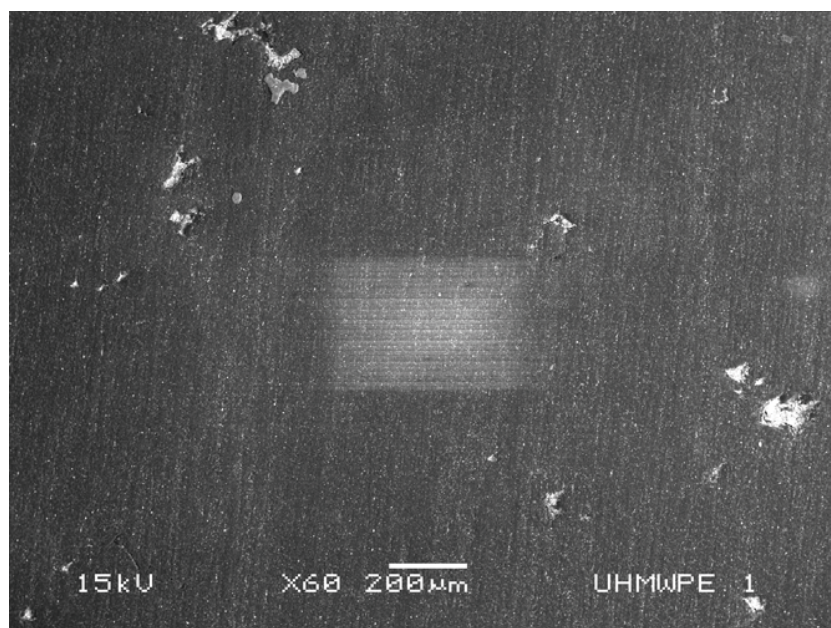


Figura 3.21 – MEV JEOL JSM – 6360 LV – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura Departamento de Física – UFPR. UHMWPE sem revestimento. Imagem obtida em microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo e elétrons retroespalhados com magnificação em 60 vezes.

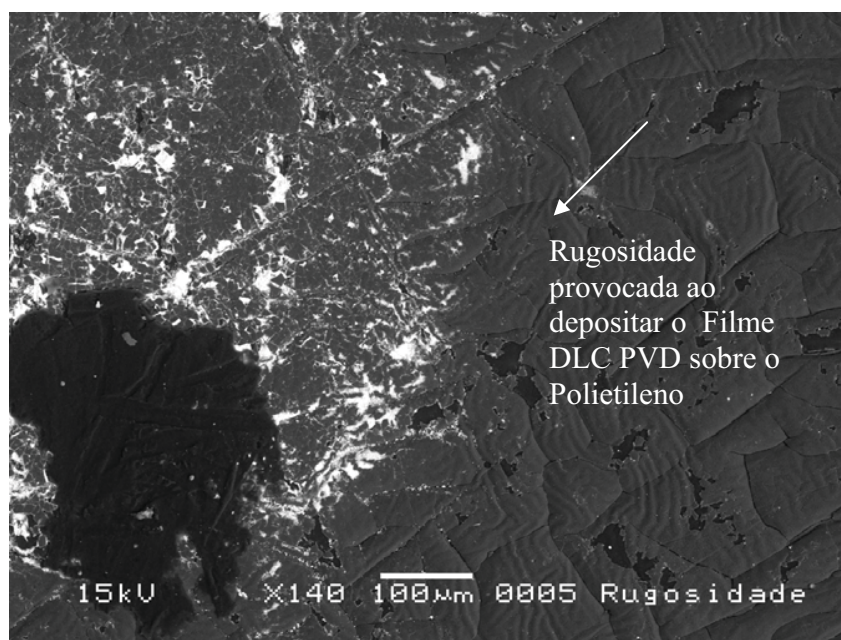


Figura 3.22 – Imagem obtida por MEV do UHMWPE revestido com filme de DLC PVD 1µm .

Foi observada a alteração da superfície do UHMWPE após a deposição do filme, revelando uma rugosidade formando pequenos relevos facilmente identificados. A mudança da morfologia da superfície do UHMWPE ocorre quando a espessura do filme de revestimento for menor do que $0,05\ \mu\text{m}$. Como resultado destas operações indicadas acima, obteve-se filmes com mudança de rugosidade mínima (10% da rugosidade inicial da amostra com espessura de até $0,35\ \mu\text{m}$). Em filmes com espessura maior do que $0,5\ \mu\text{m}$, foi possível obter rugosidade inferior a 10 % com pequenas variações.

Com espessuras maiores do que $0,5\ \mu\text{m}$ a rugosidade é bem maior, acima de 40 %.

Pode ser visto com detalhe na (Fig.3.23) os sulcos provocados no filme devido ao substrato ser menos duro que o filme que foi depositado. O outro motivo do aparecimento destes sulcos é que houve uma fragilização deste filme durante os ensaios tribológicos onde a esfera de aço 100 Cr6 durante a evolução do ensaio tribológico no UHMWPE provocou um microtrincamento nas extremidades do seu curso.

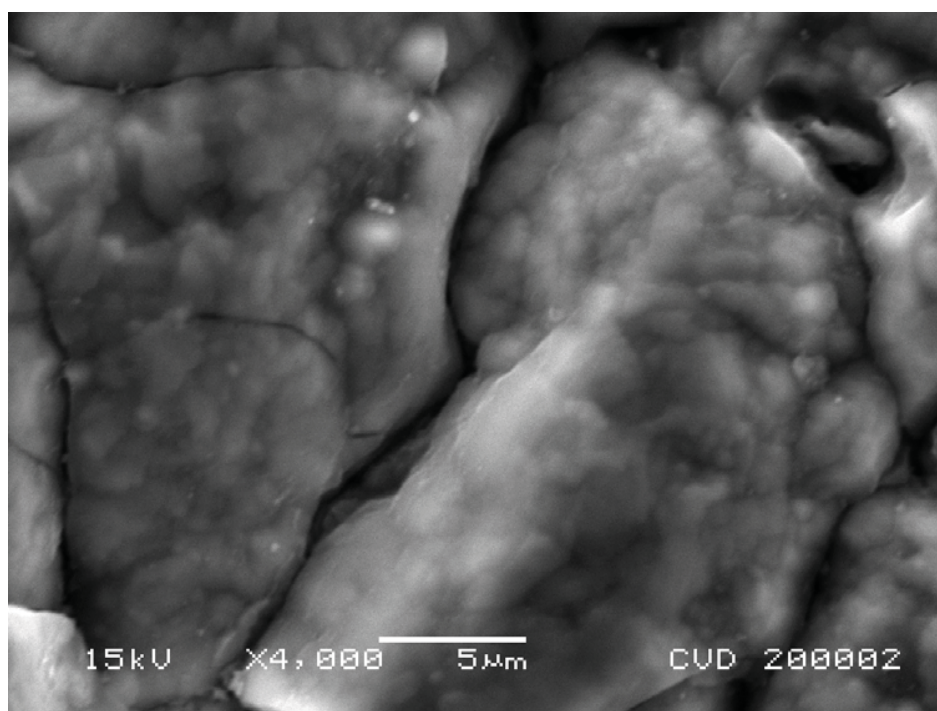


Figura 3.23 – Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 4000 vezes sobre o UHMWPE revestido por filme de DLC CVD após ensaio de 20.000 ciclos motores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DE HIDROGÊNIO POR REAÇÃO NUCLEAR

O teor de hidrogênio nas amostras de UHMWPE revestidas por DLC depositados pela técnica de, PVD e CVD, foi determinado com o uso da reação nuclear reversa $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha\gamma) ^{12}\text{C}$ com ressonância em 6,385 MeV as medidas foram realizadas no acelerador Tandetron de 3 MV no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Os experimentos foram realizados com um feixe de ^{15}N incidindo na direção normal a superfície da amostra, os raios gama com energia de 4,1 MeV foram analisados com um detector externo a câmara de deposição. O valor da área abaixo do pico gama é proporcional a concentração de H na amostra. O perfil em profundidade é obtido pelo aumento da energia do feixe de ^{15}N que ao penetrar na amostra perde um delta de energia (perda de energia por interação eletrônica e nuclear) até que sua energia final seja igual a energia de ressonância da reação. A concentração de H em percentual atômico pode ser determinada comparando as alturas do perfil de H na amostra analisada com o de uma amostra padrão. A Tabela 4.1 mostra os percentuais atômicos de hidrogênio em função da profundidade de análise.

Tabela 4.1 - Concentração de Hidrogênio em atômico % em função da profundidade de análise :

Amostra	Espessura das amostras (μm)	% Atômico de H
Uhmwpe + DLC CVD	2,5	25,30
Uhmwpe + DLC CVD	5,0	23,01
Uhmwpe + DLC PVD	0,25	6,34
Uhmwpe + DLC PVD	0,35	5,10

O perfil de concentração nas amostras analisada é mostrado na (Fig.4.1). Observa-se que a concentração de hidrogênio é praticamente uniforme ao longo da espessura analisada. As medidas foram feitas até uma profundidade de 0,30 μm a partir da superfície das amostras, profundidades maiores não puderam ser varridas devido a limitação do acelerador de íons.

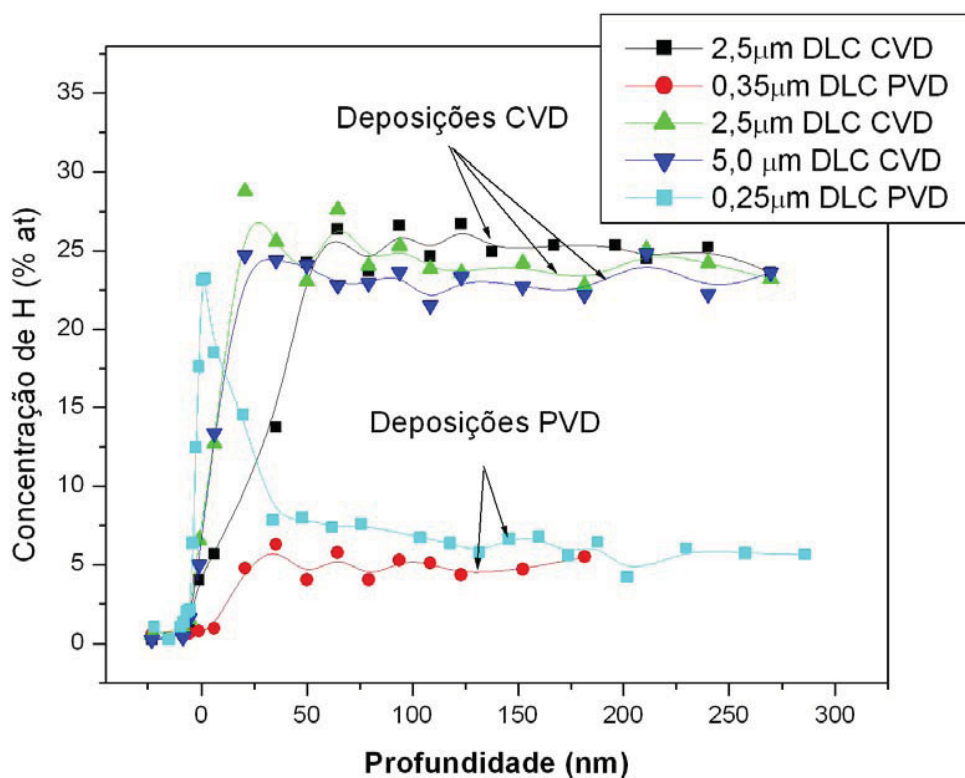


Figura 4.1 – Concentração de H em percentual atômico em função da profundidade da análise.

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espectro representado na (Fig.4.2) foi deconvoluído em duas gaussianas. As gaussianas estão associadas às bandas D e G características do carbono amorfo [53]. Os dados de deposição, largura e razão entre as intensidades podem ser vistas na (Tabela 4.2) .

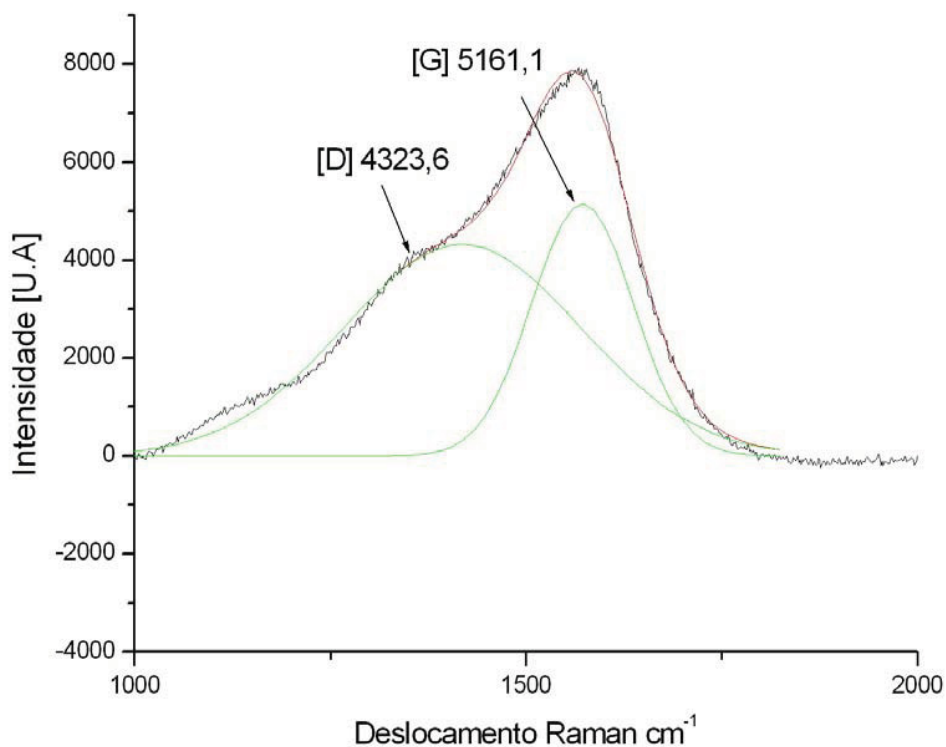


Figura 4.2 – Espectro de deslocamento Raman de depósito por PVD do filme de carbono amorfo com $1\mu\text{m}$ de espessura sobre o UHMWPE .

Tabela 4.2 – Dados sobre os espectros Raman : posição do pico (ω), largura do pico (Γ) e razão da intensidades das bandas D e G (ID/IG) .

Deposições DLC (μm)	ω_D (cm^{-1})	Γ_D (cm^{-1})	ω_G (cm^{-1})	Γ_G (cm^{-1})	$\frac{ID}{IG}$
DLC PVD 1	1419	303	1573	130	0,84
DLC PVD 0,25	1376	285	1569	105	0,95
DLC CVD 2,5	1390	296	1572	95	0,89
DLC CVD 5,0	1394	297	1577	87	0,88

A razão entre as intensidade ID/IG permanece praticamente constante tanto para as deposições por PVD quanto para CVD , (Fig.4.3) .

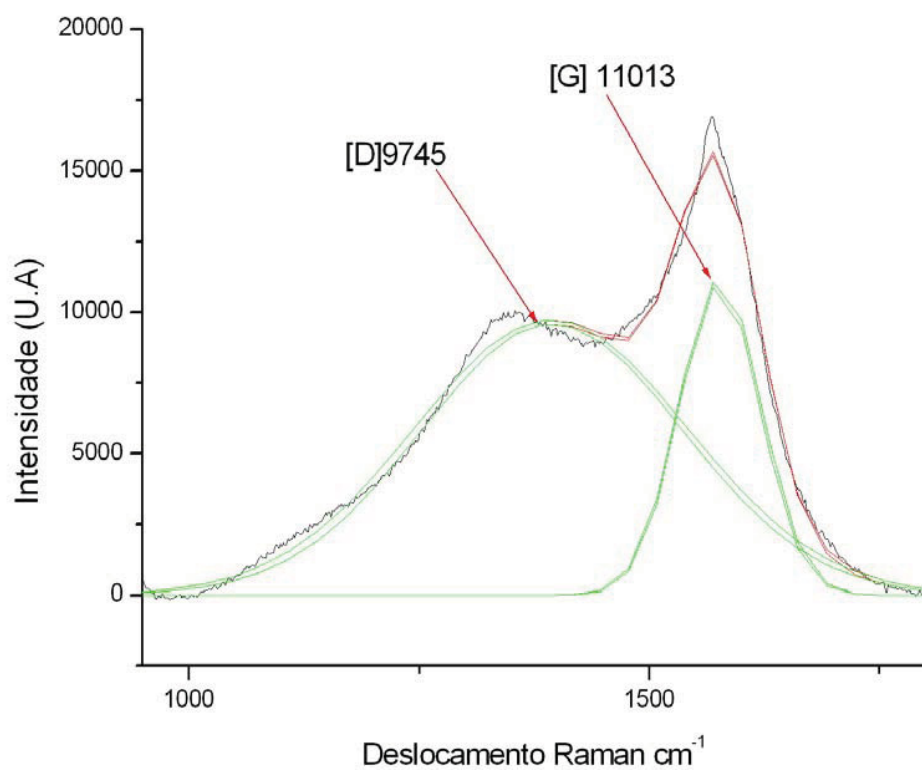


Figura 4.3 - Espectro de deslocamento Raman de crescimento por CVD do filme de carbono amorfo com 5 μ m de espessura sobre o UHMWPE .

Comparando-se os dois filmes DLC PVD com espessuras de 1 μ m e de 0,25 μ m (Fig.4.4) vê-se que a posição da banda D sofre um deslocamento de 1419 cm^{-1} para 1376 cm^{-1} e a banda G 1573 cm^{-1} para 1569 cm^{-1} . Isto significa que as regiões de localização das bandas D e G deconvoluídos respectivamente, estão associados às bandas características do carbono amorfo [53] .

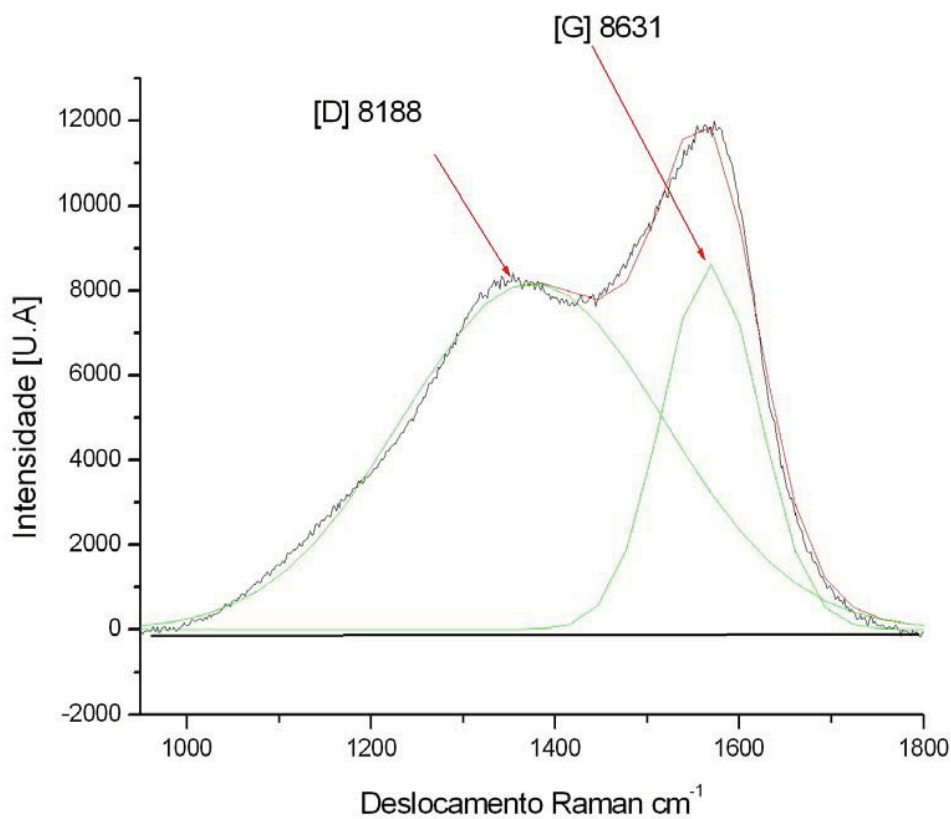


Figura 4.4 - Espectro de deslocamento Raman deposição por PVD do filme de carbono amorfo com 0,25 μm de espessura sobre o UHMWPE .

4.3 NANOINDENTAÇÃO

As propriedades mecânicas dos filmes DLC sobre o UHMWPE foram obtidas através da técnica de nanoindentação no equipamento Nanoindenter XP MTS System.

Foram analisados quatro filmes de DLC sendo dois depositados pelo método PVD com 0,25 μm (250 nm) e 1 μm (1000 nm) de espessura e dois filmes depositados pelo método CVD com 2,5 μm (2500 nm) e 5,0 μm (5000 nm) de espessura. Foram comparados os resultados de dureza obtidos com o valor da dureza do UHMWPE sem revestimento.

As medidas de nanoindentação no UHMWPE revestido por filme de DLC nunca antes foram medidas e apresentaram dificuldades devido à natureza estrutural deste polímero. A origem principal da dispersão dos resultados esteve no fato do filme não ser homogêneo e ter elevado índice de rugosidade, isto também aliado na grande resolução espacial que a nanoindentação possibilita quando se utiliza a ponta Berkovich. A viscoelasticidade do UHMWPE impede a obtenção de valores absolutos para o módulo de elasticidade e de dureza. No

procedimento de carregamento /descarregamento em ensaios de nanoindentação em polímeros, é recomendável a aplicação de taxas de carregamento e de descarregamento com duração de cada segmento da ordem de 10 segundos . A utilização de tempos de manutenção em carga máxima, seguinte ao segmento de carregamento, mostrou ser um fator que afeta a medida da dureza (H). Medidas de dureza Vickers fornecem valores de dureza cerca de 50% menores que as obtidas pela nanoindentação . A diferença é creditada ao menor controle da viscoelasticidade na técnica Vickers, indicando assim a superioridade da nanoindentação por avaliar o comportamento do material de forma mais detalhada [89].

De acordo com as Figuras 4.5 e 4.6, pode-se observar um início de deformação mais elástica no substrato do UHMWPE devido à dureza do filme ser elevada em relação ao substrato, confirmando uma deformação plástica do mesmo. Foi depositada uma camada de 100 nm de filme de titânio antes da deposição do filme de DLC .

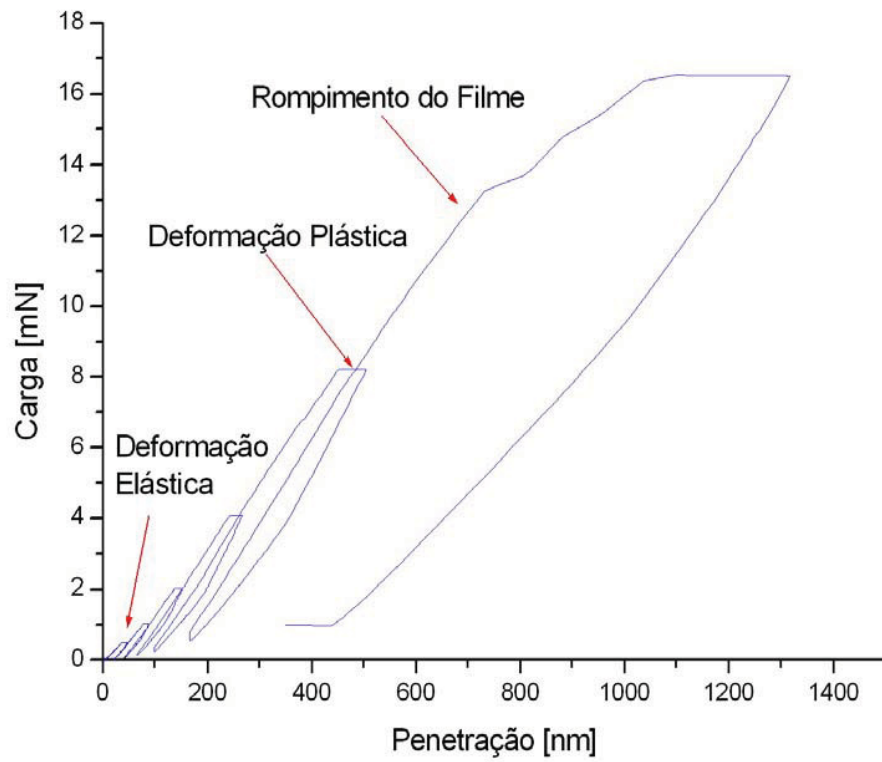


Figura 4.5 – Carga versus Penetração - Filme de DLC depositado pelo método PVD sobre o UHMWPE com 0,25 μ m (250 nm) de espessura .

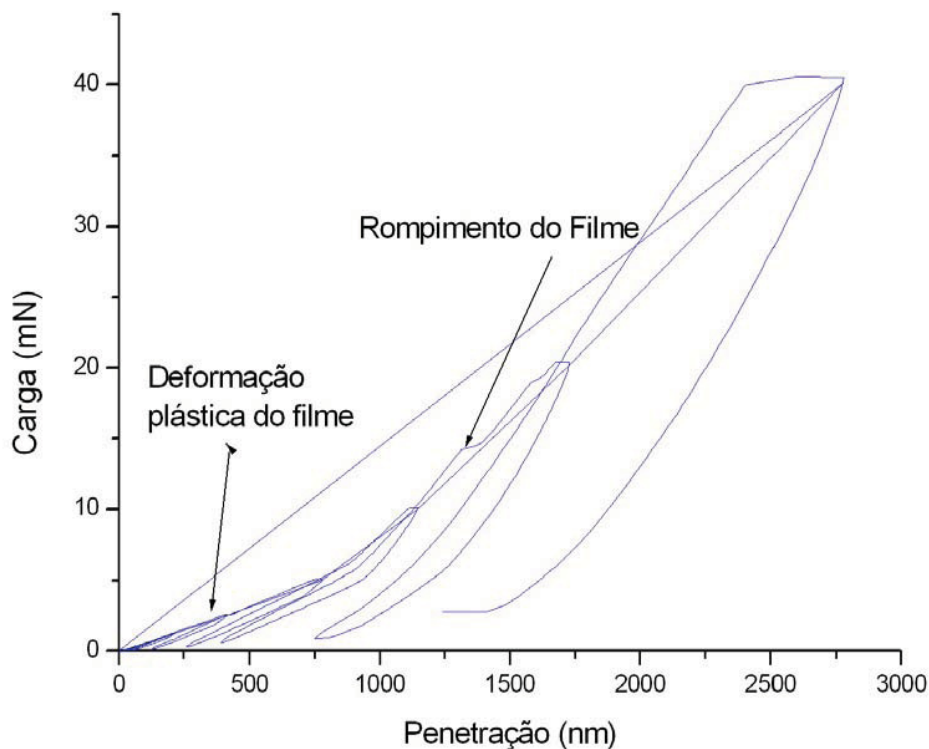


Figura 4.6- Carga versus Penetração - Filme de DLC depositado pelo método PVD sobre o UHMWPE com $1\mu\text{m}$ (1000 nm) de espessura .

Comparando-se a dureza para os filmes DLC PVD $0,25\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$ podemos ver que devido a dispersão ser muito grande a dureza considerada está na ordem de 8 GPa para a espessura de $0,25\mu\text{m}$ (Fig.4.7) e da ordem de 10 GPa para o filme com $1\mu\text{m}$ de espessura (Fig.4.8) .

As medidas de dureza e módulo de elasticidade dos filmes de DLC obtidas diretamente do nanoindentador devem passar por um processo estatístico antes de serem tomadas como resultados finais . Uma das principais razões para isso é a ocorrência de excursões abruptas do penetrador, que acontecem durante o rompimento do filme.

Esse processo é aleatório , e não se pode prever com precisão a que profundidade ou sob qual valor de carga ele vai ocorrer ; a profundidade máxima de penetração, para uma determinada carga máxima, pode variar consideravelmente e , em consequência , os valores calculados para as propriedades mecânicas [91] .

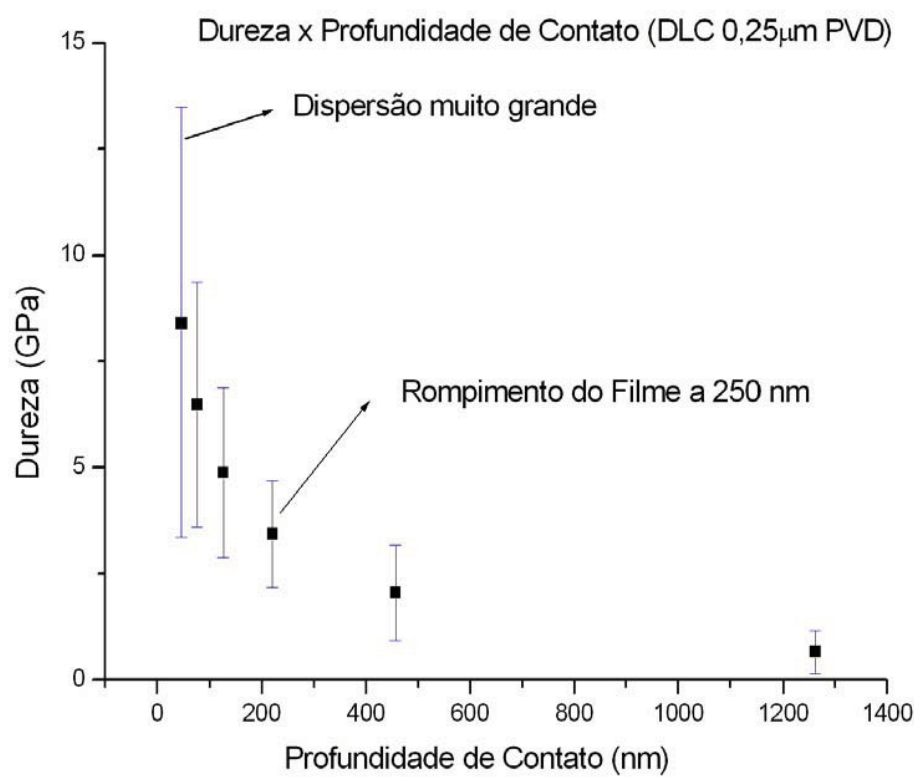


Figura 4.7 - Dureza versus Profundidade de contato para o filme DLC PVD 0,25 μ m (250 nm) de deposição .

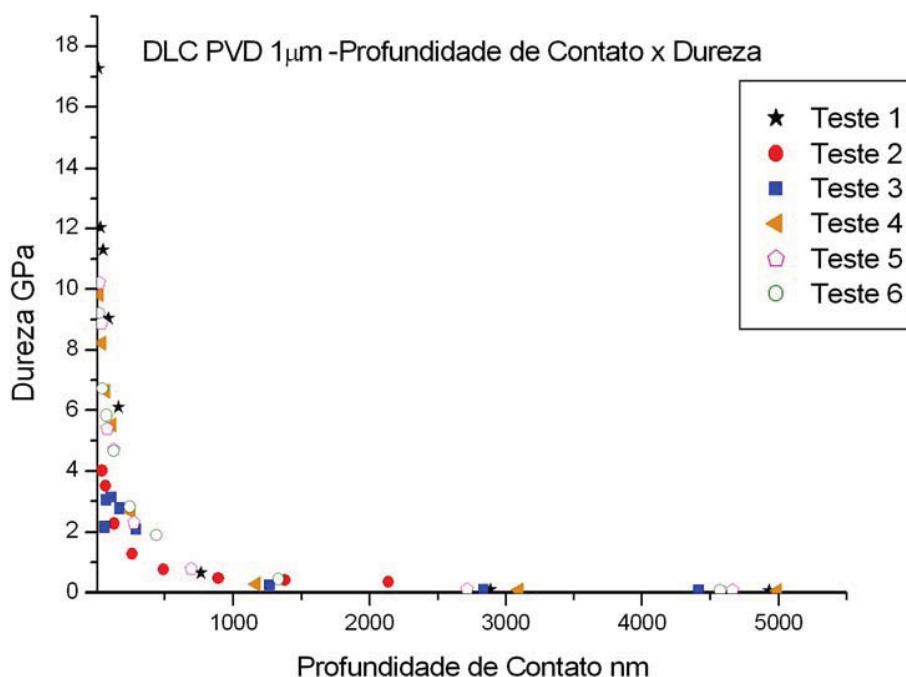


Figura 4.8 – Dureza versus Profundidade de Contato para o filme DLC PVD com 1 µm (1000 nm) de espessura .

Foram realizados oito (8) descarregamentos como pode ser observado na (Fig.4.9). As propriedades mecânicas do polietileno estão intimamente relacionadas à conectividade das ligações químicas do material . Quando revestido pelo filme de DLC o UHMWPE adquire uma maior dureza , tendo em vista a dureza do polietileno sem revestimento que é da ordem de 0,04 GPa . Considerou-se também a irregularidade do filme devido a rugosidade R_a de 1173 Å , bastante significativa levando-se em conta a espessura do filme de DLC de 1000 nm depositado sobre o UHMWPE e a sensibilidade da ponta Berkovich durante os descarregamentos , que muitas vezes poderia estar medindo vales ou picos de rugosidades .

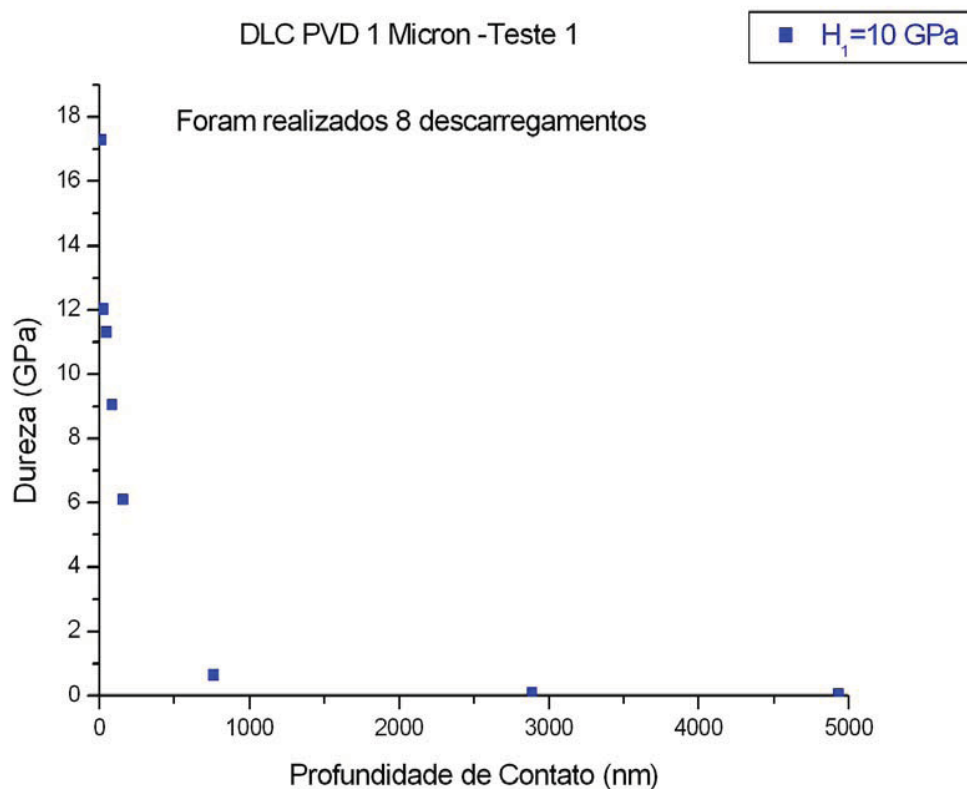


Figura 4.9 – Dureza versus profundidade de contato para apenas um teste com 8 descarregamentos do filme de DLC PVD 1 μm (1000 nm) .

A dureza para o filme DLC CVD 2500 e 5000 nm está na ordem de 0,8 GPa como mostram as (Fig.4.10) e (Fig.4.11) . Muito menor se comparada a dureza obtida no filme de DLC PVD. Isto comprova que o elevado teor de hidrogênio analisado em NRA, proveniente do crescimento do filme através da deposição química de vapor com gases hidrocarbonetos , contamina o mesmo fazendo com que suas propriedades mecânicas sejam mais baixas .Também a rugosidade do filme DLC CVD deve ser considerada .

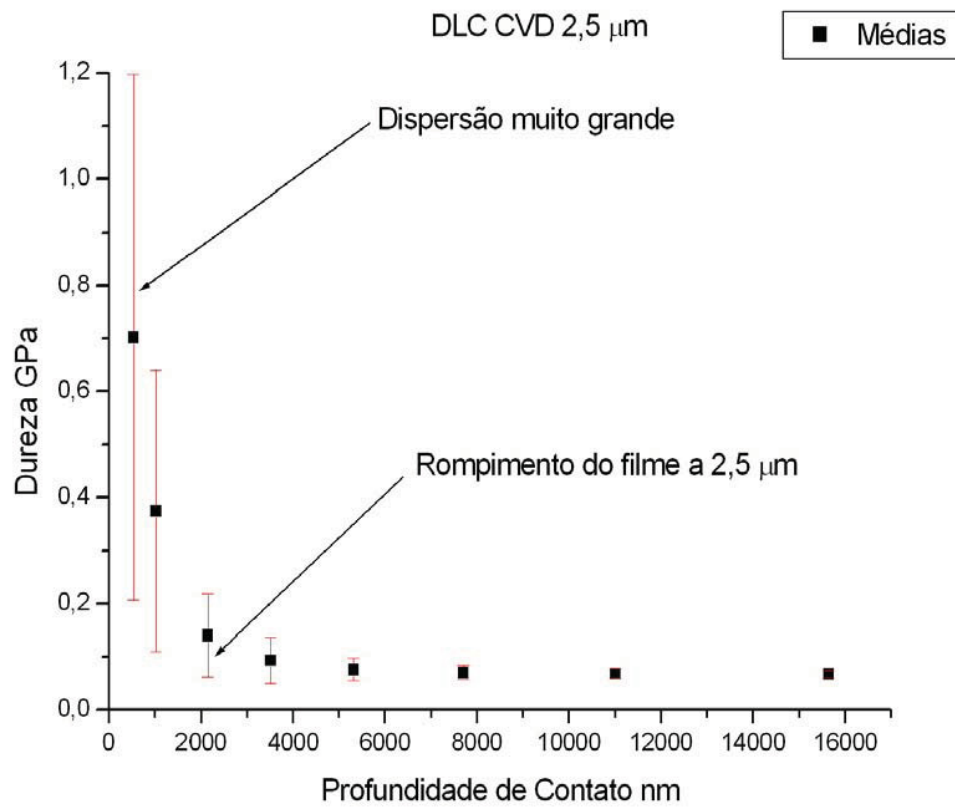


Figura 4.10 – Dureza versus Profundidade de contato. Filme DLC CVD 2,5 μm (2500 nm).

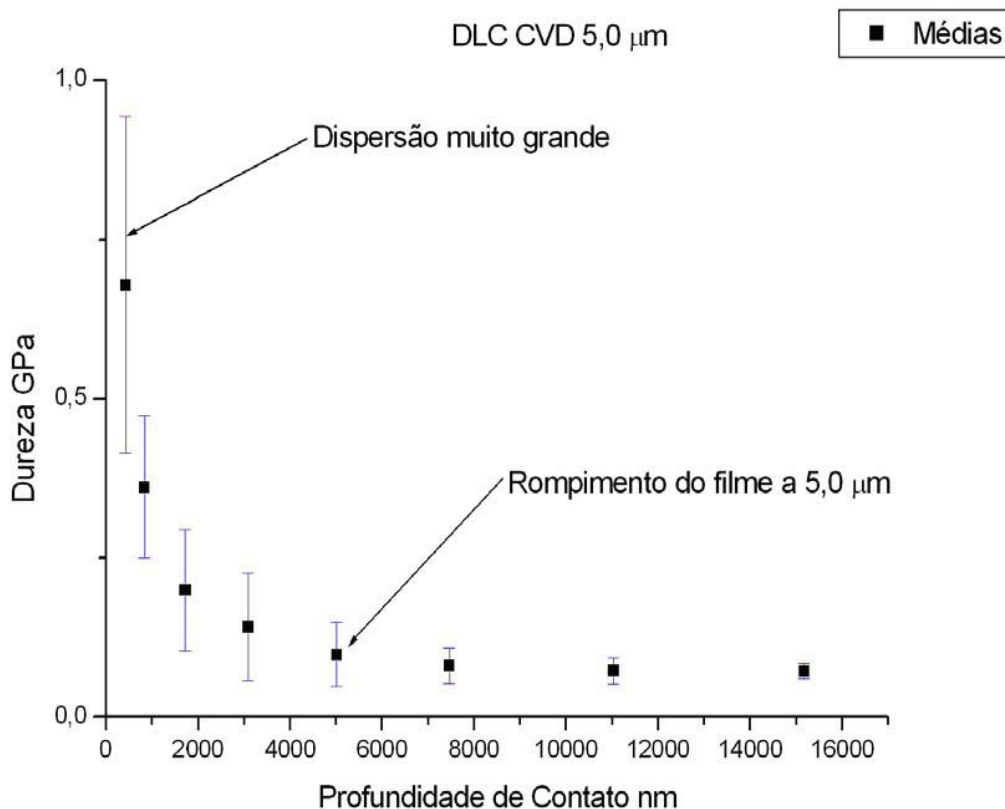


Figura 4.11 – Dureza versus Profundidade de contato. Filme DLC CVD 5 μm (5000 nm).

O filme DLC CVD 2500 nm rompeu no terceiro descarregamento e o filme com 5000 nm rompeu-se no quinto descarregamento. Este rompimento é um indicativo da espessura de deposição no UHMWPE, que também influencia os resultados, pois a deposição do filme não foi homogênea devido a forma circular do disco de UHMWPE, onde a espessura de deposição era melhor distribuída do centro para as bordas.

Os valores para o módulo de elasticidade no filme DLC PVD são maiores do que quando depositados por DLC CVD, na ordem de 60 GPa para PVD e 6 GPa para CVD como mostram as Figuras 4.12, 4.13 e 4.14.

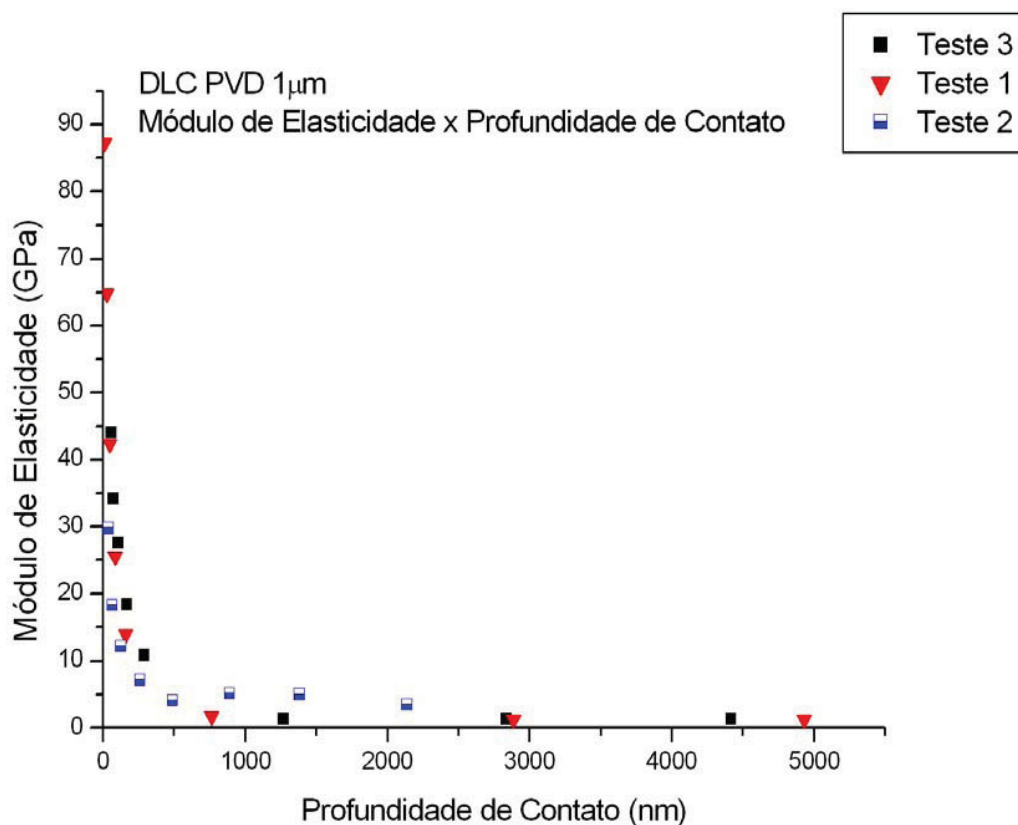


Figura 4.12 – Módulo de Elasticidade versus Profundidade de contato para o filme DLC PVD 1000 nm .

Os valores reduzidos de nanodureza e módulo de elasticidade para DLC CVD comparado ao PVD , também estão relacionados com a grande plasticidade do UHMWPE que pode fluir sob carga pontual .

Devido às característica desses filmes ligadas diretamente a sua estrutura molecular composta de carbono e hidrogênio, espera-se que durante a indentação que é perpendicular a superfície da mesma , ocorra a quebra do filme sempre que a tensão induzida pelo penetrador atinja um determinado valor, suficiente para superar a tensão crítica de cisalhamento .

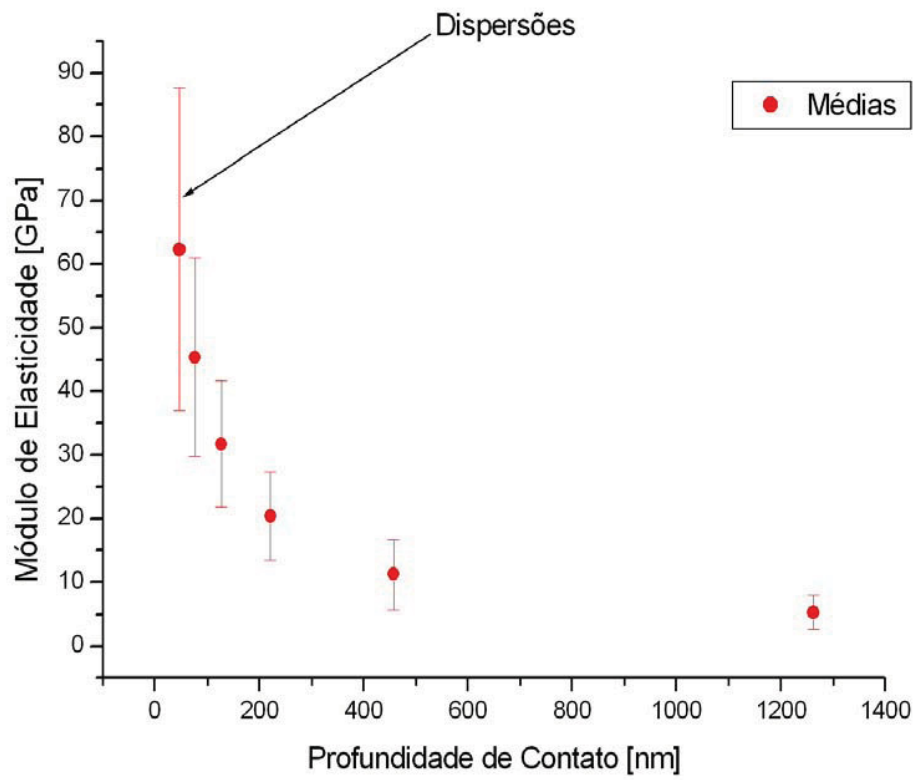


Figura 4.13 – Módulo de Elasticidade versus profundidade de contato para o filme DLC PVD 0,25 μm (250 nm) .

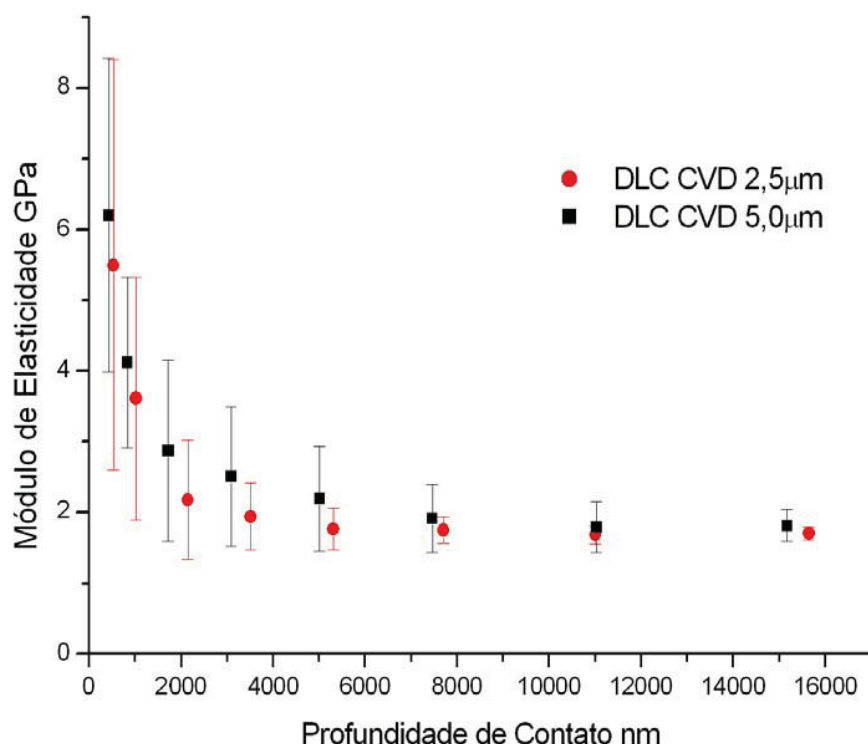


Figura 4.14 – Módulo de elasticidade versus Profundidade de contato para os filmes DLC CVD com crescimento de 2,5 μm (2500) e 5,0 μm (5000 nm) respectivamente.

4.4 ENSAIOS DE PERFILOMETRIA

Os ensaio de perfilometria também foram obtidos pelo Nanoindentador. Porém ao se percorrerem as trilhas de desgaste na amostra de UHMWPE com e sem deposição de filmes de DLC, provenientes dos ensaios tribológicos, obteve-se os valores aproximados das integrações das áreas que serviriam para o cálculo da taxa de desgaste do filme de DLC no UHMWPE, e no UHMWPE sem revestimento.

Pode-se observar na (Fig.4.15) e (Fig.4.16) a rugosidade muito alta do filme. Foi necessário estabelecer uma linha média para posterior integração da área, caso contrário não seria possível obter valores confiáveis para se calcular a taxa de desgaste do filme.

Estas trilhas de desgaste correspondem ao ensaio tribológico de 50000 ciclos motores.

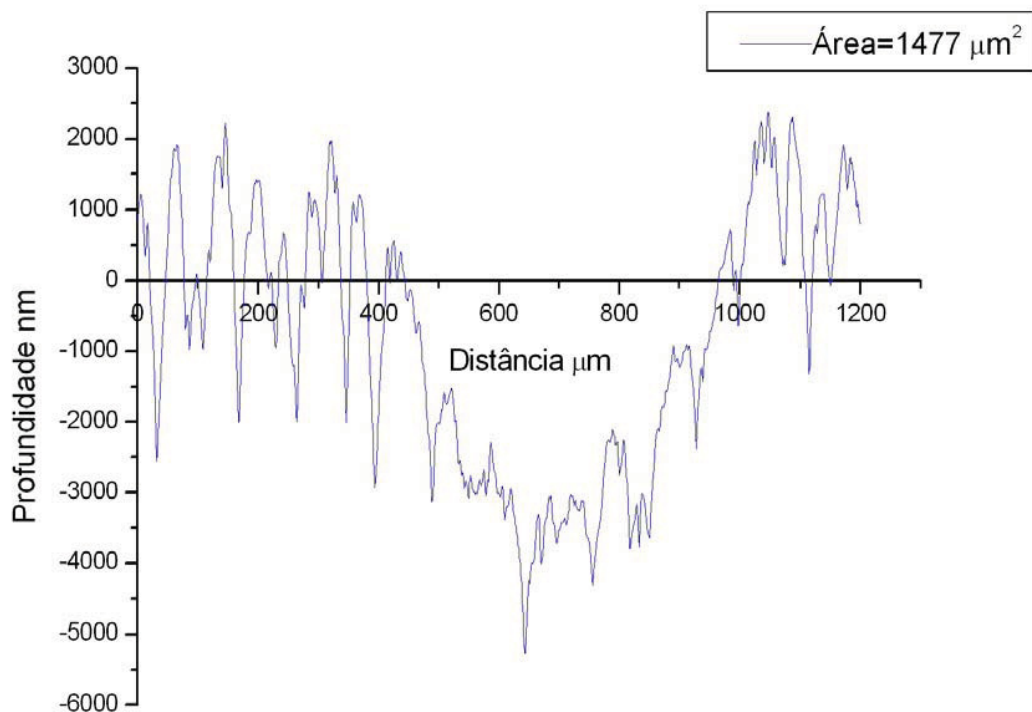


Figura 4.15 – Perfil da trilha de desgaste Profundidade versus Distância no filme DLC PVD com 1000 nm de espessura. Ensaio de 50000 ciclos motores.

Comparando-se as áreas obtidas para o UHMWPE sem revestimento e o UHMWPE revestido com DLC PVD 1μm (1000 nm), pode-se avaliar que no UHMWPE sem revestimento elas são muito maiores. Isto significa que o que acaba sofrendo desgaste em menor proporção é o filme de DLC PVD e não o UHMWPE. A área de seção transversal é aproximadamente a metade para o UHMWPE revestido com DLC PVD se comparado com o UHMWPE sem revestimento conforme Tabela 4.3.

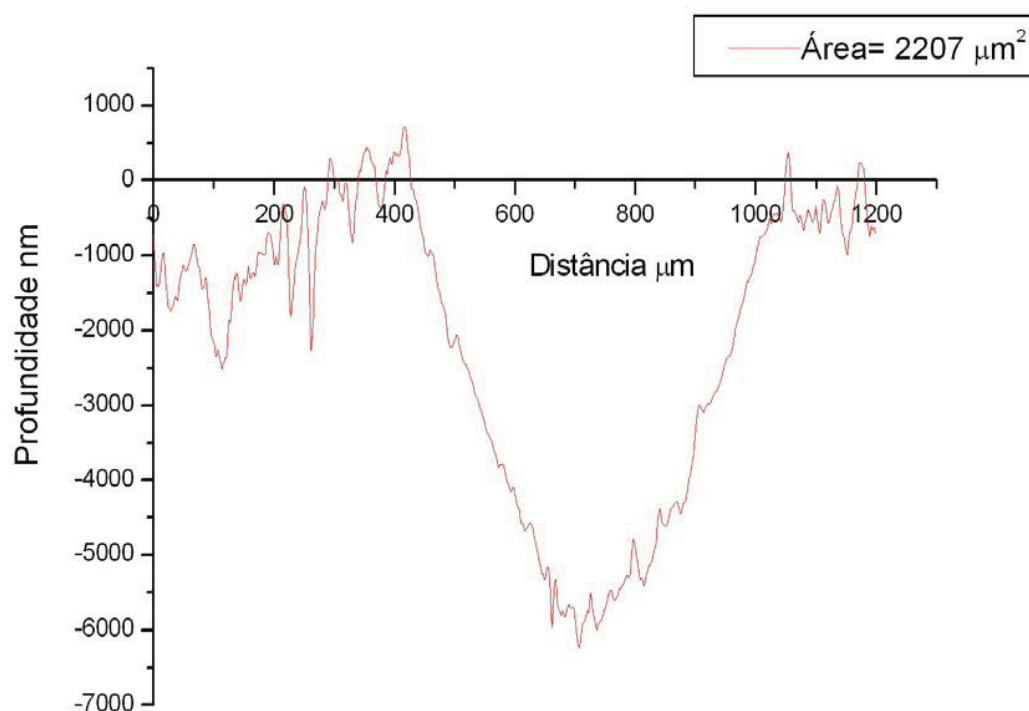


Figura 4.16 – Perfil da trilha de desgaste Profundidade versus Distância para o UHMWPE sem revestimento . Ensaio de 50000 ciclos motores .

Os ensaios de perfilometria foram realizados no filme de DLC PVD 1μm (1000nm) e comparados com o UHMWPE sem revestimento, pois nesta espessura tivemos um comportamento melhor do filme no substrato, podendo desta maneira obter a taxa de desgaste do filme e do UHMWPE .

Tabela 4.3 – Áreas do DLC PVD 1 μm e UHMWPE obtidas para ensaios de 5000 até 100.000 ciclos motores .

NºCiclos	Áreas DLC PVD 1 μ [μm^2]	Áreas UHMWPE [μm^2]
5000	723	(**)
10000	1027	(**)
20000	1409	2040
30000	1240	2091
40000	1339	2147
50000	1477	2207
100000	2780	3471

(**) Não foi possível obter estas áreas

Apesar da técnica de deposição por PVD trabalhar com temperaturas mais baixas mantendo a amostra na câmara a vácuo na faixa de 350 K (77°C) ; isto é possível através da regulação da frequência de repetição dos impulsos de descarga , ainda assim a energia dos íons de 30 a 100 eV e com concentração dos íons no plasma de 10^{12} a 10^{14} cm^{-3} provocam na superfície do polietileno rugosidades como as que podem ser vistas nas imagens obtidas pelo MEV na (Fig.4.17).

As trilhas produzidas pelos ensaios tribológicos mostraram que não houve arrancamento do filme de DLC. A Figura 4.17 representa um ensaio de 10.000 ciclos com velocidade de 0,75 cm/s e carga de 5 N.

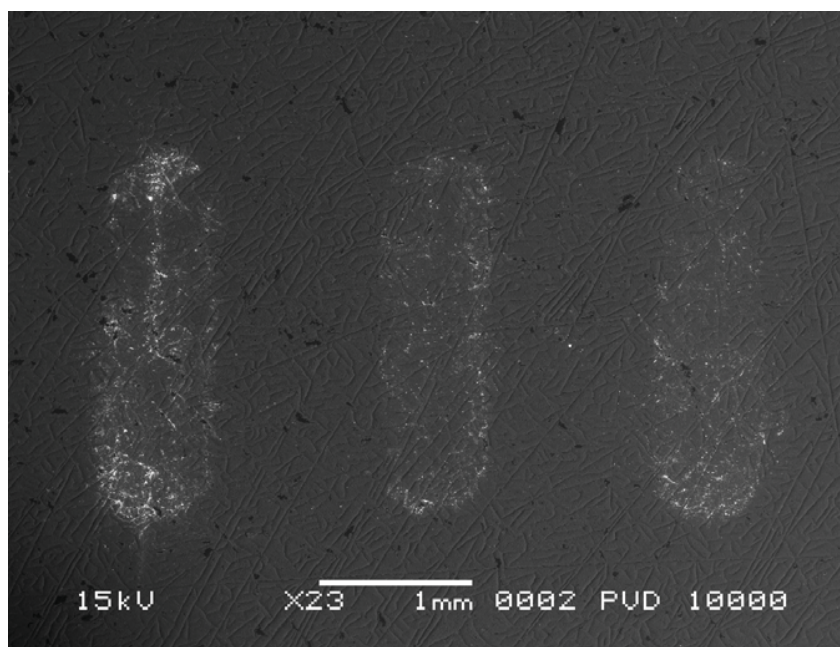


Figura 4.17 -MEV do filme de DLC deposição por PVD com 1 μm de espessura.

As imagens referentes as Figuras 4.18 e 4.19 foram obtidas com uma câmera CCD e um microscópio ótico acoplado ao conjunto do Nanoindentador.

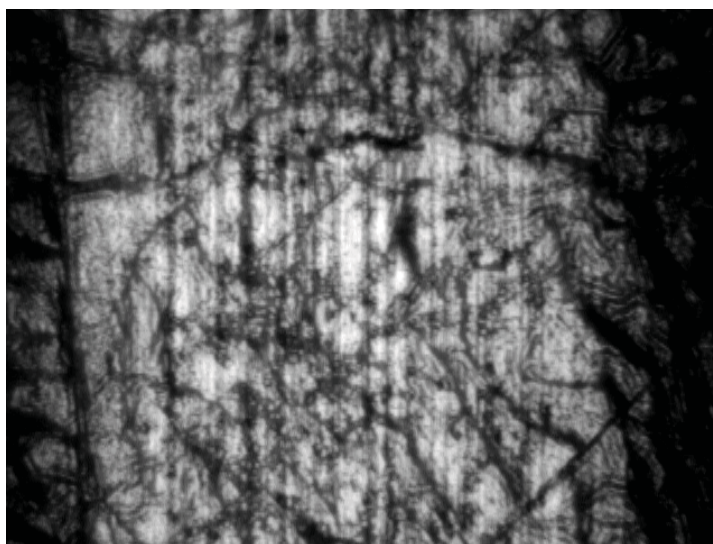


Figura 4.18 – Micrografia mostrando a trilha de desgaste referente ao ensaio de 50.000 ciclos motores no UHMWPE revestido por DLC PVD 1 μ .



Figura 4.19 - Micrografia mostrando a trilha de desgaste referente ao ensaio de 50.000 ciclos motores no UHMWPE sem revestimento.

4.5 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Foram realizados ensaios de 5000 até 100.000 ciclos motores , que correspondem a duas vezes a solicitação referida na amostra , no UHMWPE sem revestimento e revestido por DLC PVD 1 μ m (1000nm) .

Foram obtidos os valores do módulo de elasticidade para o UHMWPE como 0,89 GPa e a dureza de 0,04 GPa. O módulo de Poisson foi de 0,40. Através destes valores foi possível calcular a pressão de contato ,Tabela 4.4 .

Tabela 4.4 – Dados utilizados para o cálculo da pressão máxima de contato .

Parâmetro	UHMWPE	Esfera 100 Cr 6
Módulo de Elasticidade GPa	0,89 GPa	203,4 GPa [92]
Coefficiente de Poisson	0,40	0,22 [92]
Pressão Máx.de Contato	4,93x10 ⁻² GPa	

Na (Fig.4.20) pode-se observar uma grande dispersão dos resultados. Apenas depois de 100.000 ciclos motores é que se verifica uma tendência à estabilização na ordem de 0,13 para o coeficiente de atrito .

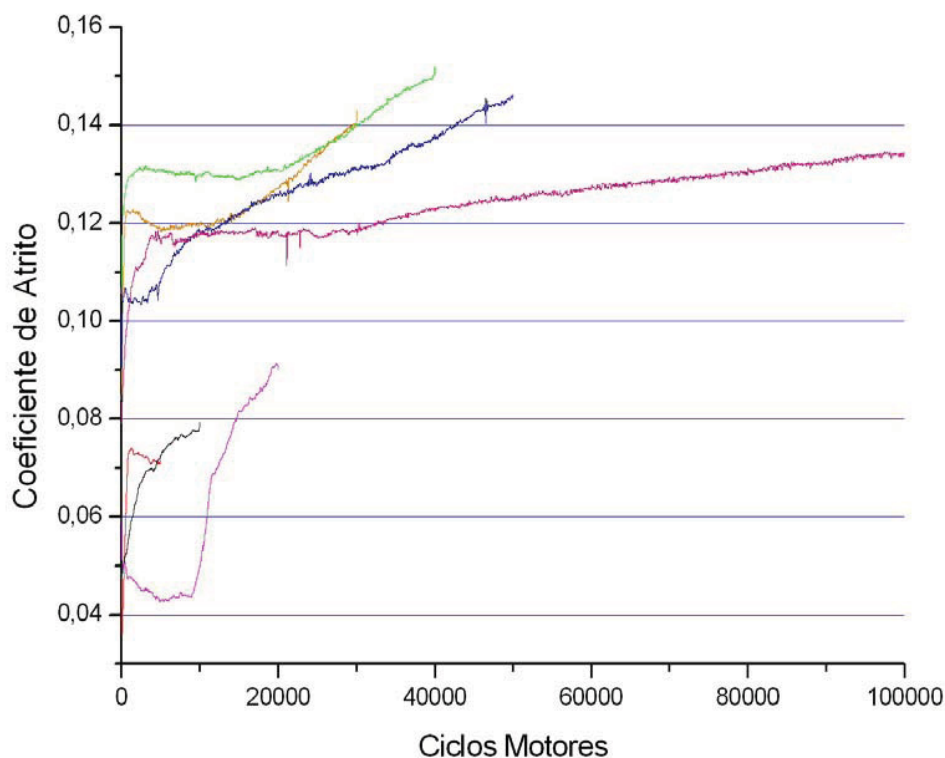


Figura 4.20 - Coeficiente de atrito versus ciclos motores para o UHMWPE sem revestimento .

Cada curva obtida corresponde a média de cinco ensaios realizados. As curvas para 5000 , 10000 e 20000 ciclos motores correspondem a média dos três primeiros ensaios.

Os valores do coeficiente de atrito para as deposições CVD e PVD são relativamente altos se comparado ao UHMWPE sem revestimento como pode ser visto na (Fig.4.21). Isto se deve ao fato da rugosidade do filme ser bastante alta . Nota-se uma tendência de aproximação dos valores do coeficiente de atrito em 0,13 no final dos 20.000 ciclos para o DLC CVD e PVD . Este comportamento está relacionado ao amaciamento que o filme sofre durante a evolução do atrito .

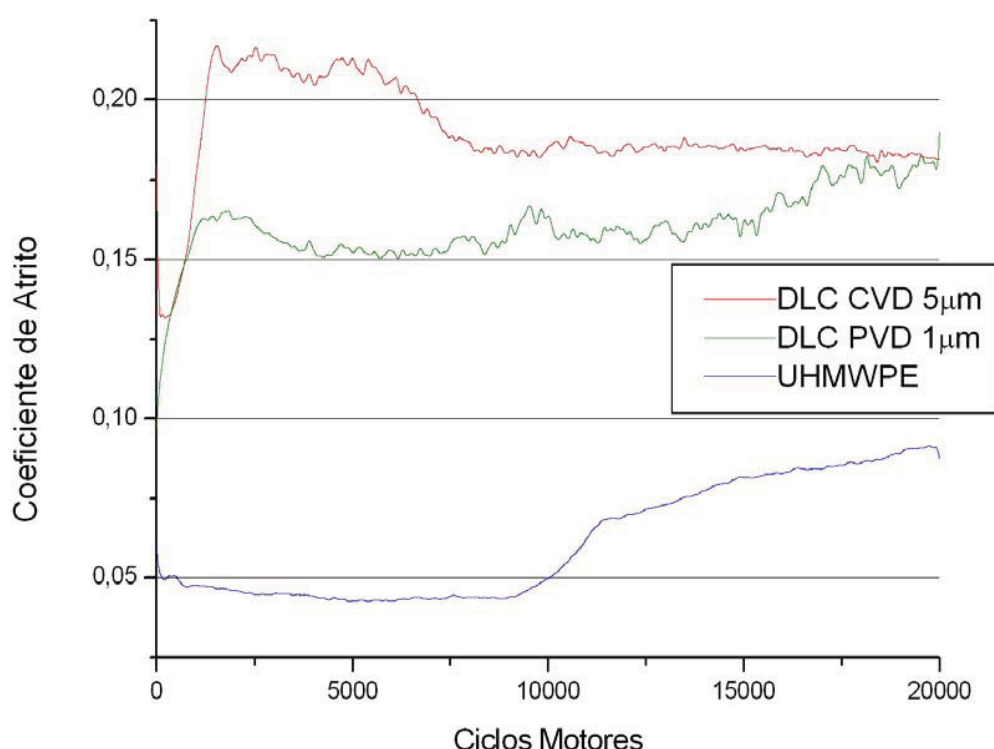


Figura 4.21 – Gráfico comparativo para ensaios de 20.000 ciclos motores sobre o UHMWPE sem revestimento e revestido com DLC CVD 5 µm e DLC PVD 1µm (1000 nm) .

Pode-se observar que, próximo aos 10.000 ciclos motores para o UHMWPE sem revestimento uma descontinuidade da curva passando de 0,04 para aproximadamente 0,08, conferindo desta maneira propriedades de aumento no coeficiente de atrito devido a material transferido proveniente do desgaste ocorrido no UHMWPE entre a amostra e a esfera de aço 100 Cr6 .

Foram obtidas as curvas dos coeficientes de atrito referentes a cinco ensaios para cada número de ciclos indo de 5000 até 100.000 ciclos motores conforme mostra a (Fig.4.22) para o filme DLC PVD com $1\mu\text{m}$ (1000 nm) de espessura.

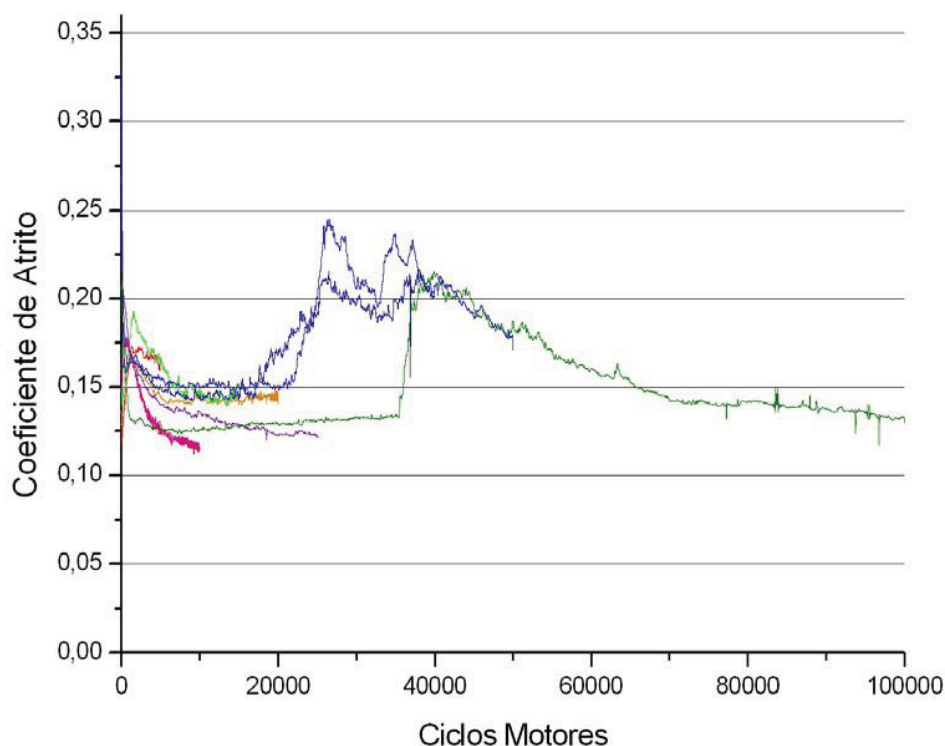


Figura 4.22 - Coeficiente de Atrito versus Ciclos Motores . Filme DLC PVD $1\mu\text{m}$ (1000 nm).

Entre 20.000 a 40.000 ciclos motores , evidencia-se um aumento do coeficiente de atrito o que sugere que houve transferência do filme. Após 60.000 ciclos pode ser observado que o coeficiente de atrito atingiu valores menores próximo de 0,13, portanto menores que o inicial próximo de 0,15 evoluindo até 0,24 .

Podemos explicar porque o coeficiente de atrito diminui ao longo dos ensaios, pois começa a haver um equilíbrio de deslizamento estabelecido entre a camada transferida de filme fazendo com que o mesmo assuma um comportamento de lubrificante sólido . Do ponto de vista da evolução do atrito , o revestimento do UHMWPE mostra-se favorável .

Do ponto de vista da taxa de desgaste , conforme mostra a (Fig.4.23) , pode-se avaliar a evolução da taxa de remoção do material em duas situações : DLC PVD com espessura de $1\mu\text{m}$ e UHMWPE sem revestimento.

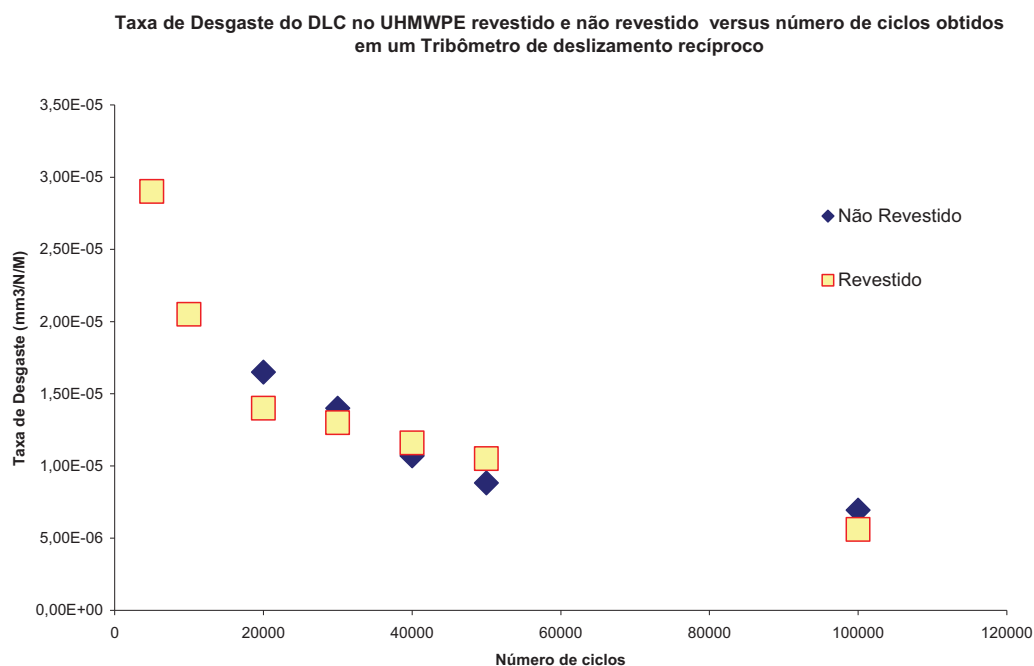


Figura 4.23 - Taxa de desgaste versus número de ciclos motores para o UHMWPE sem revestimento e revestido por DLC PVD 1 μm .

Verifica-se que no amaciamento, a taxa de desgaste do UHMWPE revestido é maior do que para o UHMWPE não revestido. Isto atribui-se a rugosidade do filme.

A evolução da taxa de desgaste com o número de ciclos, mostra claramente uma diminuição da quantidade de material removido durante o ensaio. Embora se tenha uma reversão para 100.000 ciclos motores, as taxas são equivalentes e sugerem um período de estabilização.

Ensaio mais longos devem ser realizados no futuro para uma comprovação da melhoria do UHMWPE revestido.

A (Fig.4.24) mostra a trilha de desgaste e a morfologia da superfície do UHMWPE após o processo de deposição do filme.

Esta estrutura que pode ser comprovada através da Microscopia Eletrônica de Varredura, é determinante no mecanismo de desgaste. A concentração de tensão provoca o arrancamento do filme como pode ser visto nas figuras 4.25 e 4.26.

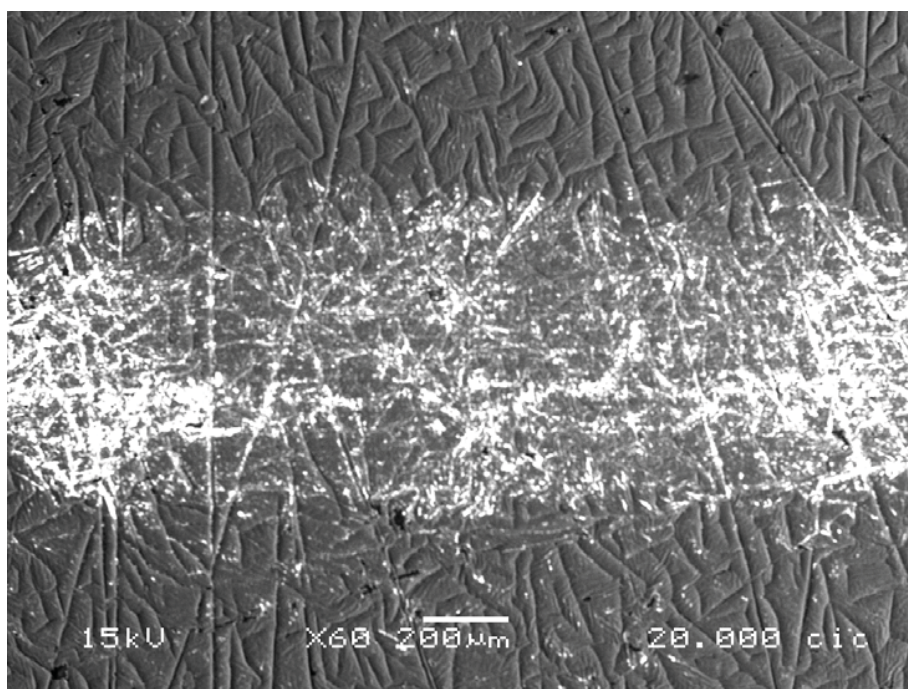


Figura 4.24 – DLC PVD 1µm sobre UHMWPE. Trilha de desgaste para 20.000 ciclos motores . DLC PVD contra esfera de aço 100 Cr6 com 6 mm de diâmetro, carga = 5N e frequência = 2,38 Hz .

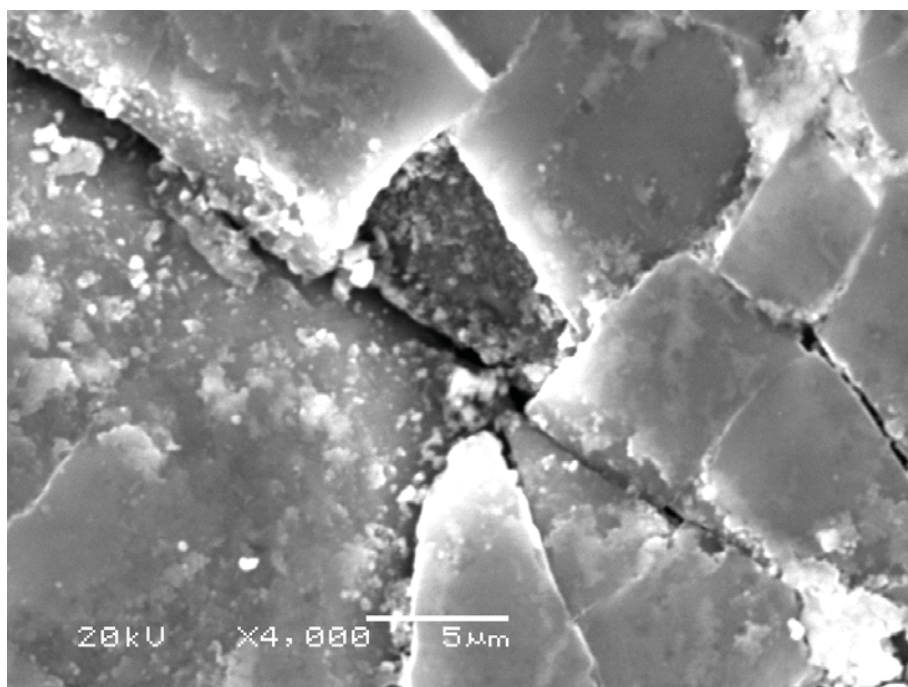


Figura 4.25 - DLC PVD 1µm sobre UHMWPE. Micro trincas para 20.000 ciclos motores . DLC PVD contra esfera de aço 100 Cr6 com 6 mm de diâmetro, carga = 5N e frequência = 2,38 Hz .

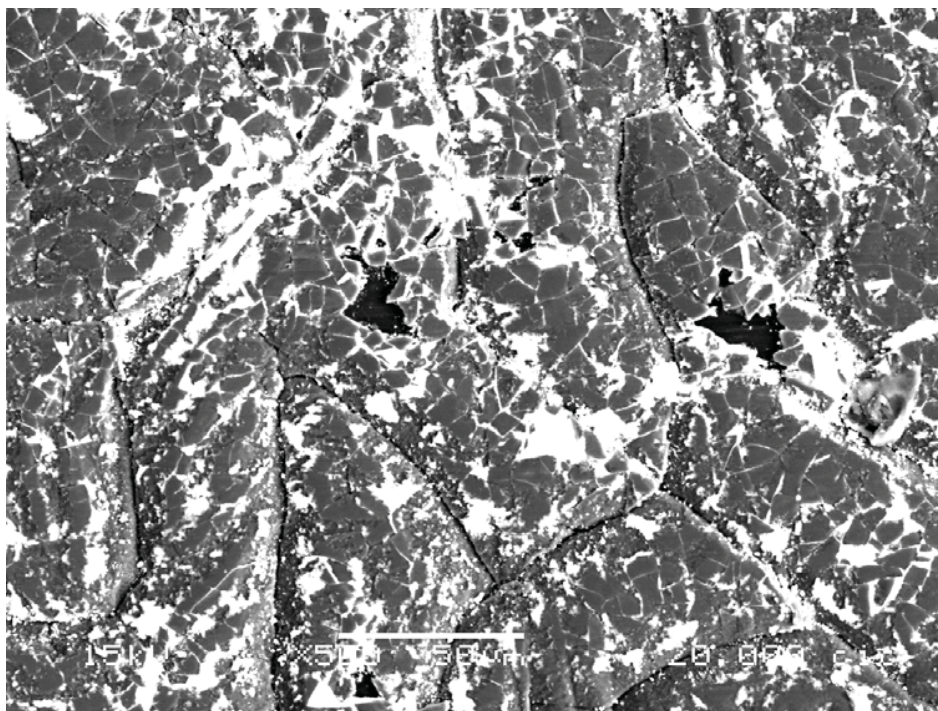


Figura 4.26 – DLC PVD 1μm sobre UHMWPE. Micro trincas para 20.000 ciclos motores . DLC PVD contra esfera de aço 100 Cr6 com 6 mm de diâmetro, carga = 5N e frequência = 2,38 Hz .

Quanto ao mecanismo de desgaste é possível mostrar através das Figuras 4.27 e 4.28, correspondentes a superfície da esfera de aço 100 Cr6 como contra corpo a amostra de UHMWPE sem revestimento, e a (Fig 4.28) sendo a superfície da esfera como corpo oposto ao filme DLC PVD 1μm , o aparecimento do desgaste adesivo através do material transferido, o que justifica a queda do coeficiente de atrito ao longo do tempo.

Além do desgaste adesivo, verifica-se também a ocorrência de micro trincamentos na superfície do filme como mostrado nas figuras 4.25 e 4.29.

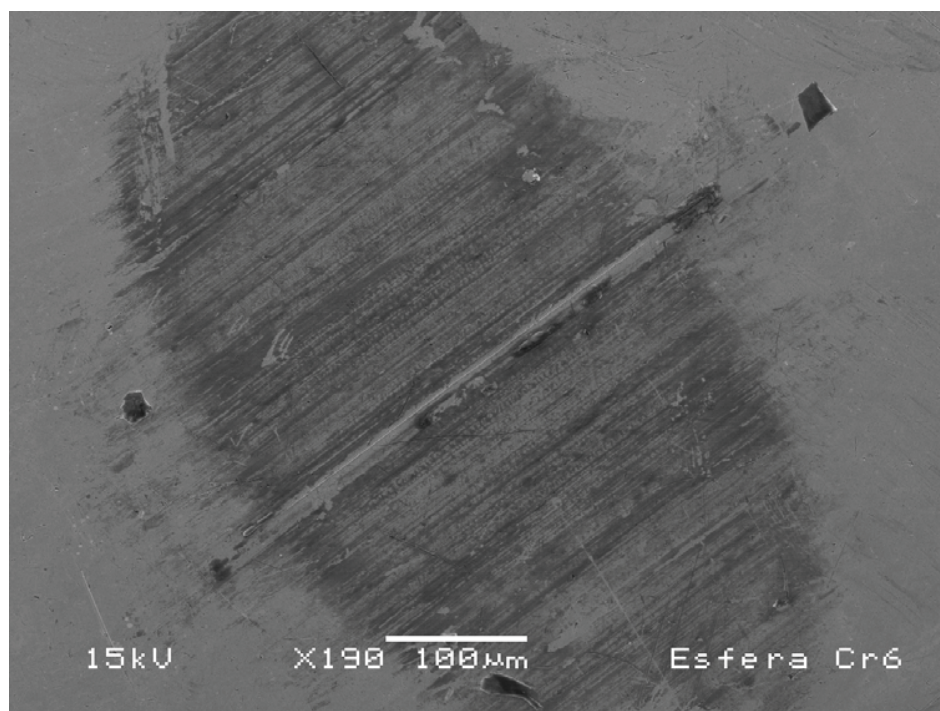


Figura 4.27 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da esfera de aço 100 Cr6 utilizada durante os ensaios de 100.000 ciclos motores sobre o UHMWPE sem revestimento .

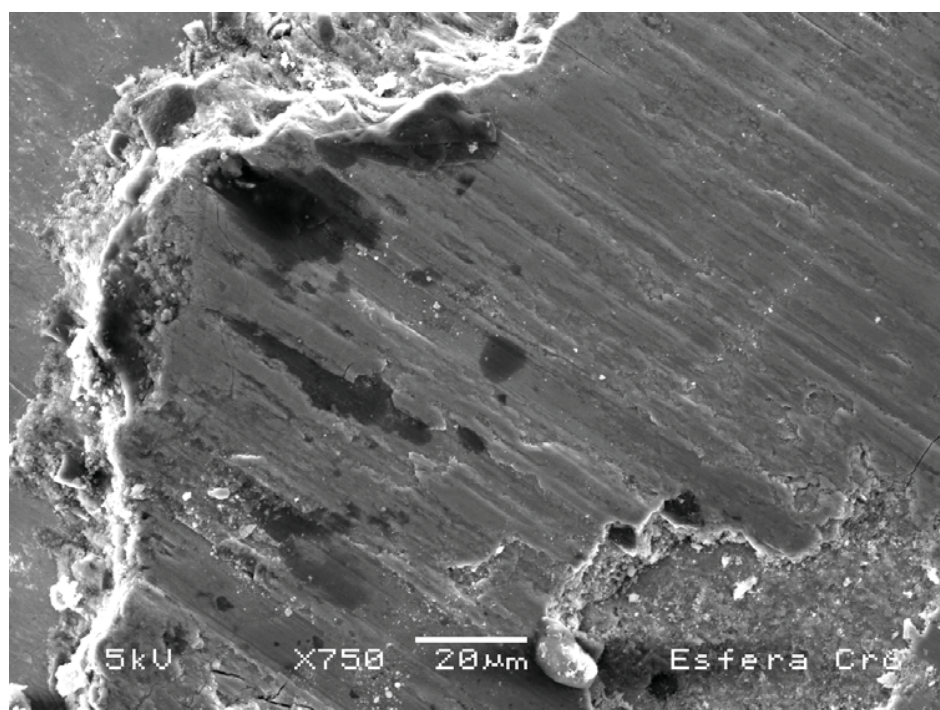


Figura 4.28 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da esfera de aço 100 Cr6 utilizada durante os ensaios de 100.000 ciclos motores sobre o UHMWPE revestido por DLC PVD com 1μm de espessura .

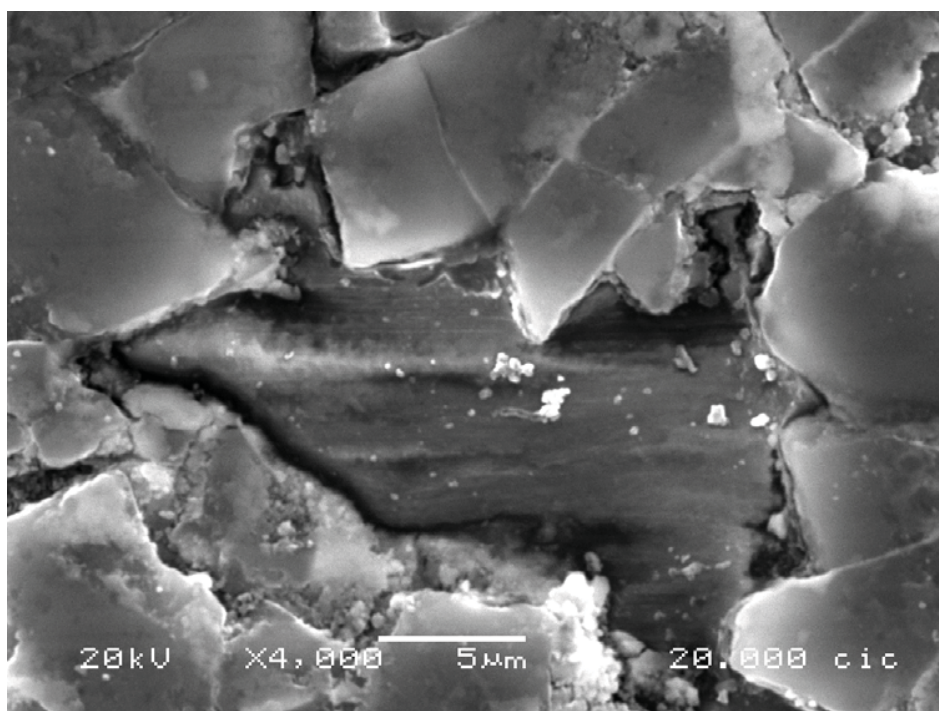


Figura 4.29 – Microscopia Eletrônica de Varredura, mostrando os microtrincamentos ocorridos no filme de DLC PVD com 1µm de espessura .

5 CONCLUSÕES

Através da metodologia empregada, foi possível constatar os seguintes aspectos do UHMWPE revestido por DLC PVD e CVD :

- A análise de hidrogênio por reação nuclear mostrou que a técnica de deposição PVD produz um filme com menor teor de hidrogênio. Encontrou-se um teor de hidrogênio na faixa de 23-25 % para o DLC CVD e na faixa de 5-6 % para o DLC PVD.

- Através da espectroscopia Raman foi possível encontrar a localização dos picos D e G comprovando tratar-se de um filme de carbono amorfo.

- A técnica de nanoindentação permitiu obter os valores de dureza versus profundidade e módulo de elasticidade. Apesar da baixa rigidez do substrato, encontrou-se valores da ordem de 10 GPa para o DLC PVD e 0,6 GPa para o DLC CVD enquanto que a dureza do UHMWPE é da ordem de 0,04 GPa . O módulo de elasticidade para o UHMWPE foi de 0,89 GPa e o coeficiente de Poisson considerado 0,40 .

- Os ensaios em deslizamento recíproco através de um tribômetro linear recíproco pino sobre plano, mostraram que apesar da tendência da redução do coeficiente de atrito do UHMWPE revestido contra o não revestido para grande número de ciclos, não pode ser verificado, até o momento, uma diferença significativa nas taxas de desgaste. O processo de deposição danifica a superfície de maneira a gerar uma morfologia que é responsável pelo mecanismo de desgaste através de microtrincamentos.

- A base de dados construída neste trabalho sugere que novos ensaios tribológicos acompanhados das avaliações da nanoindentação deverão ser feitos de modo a ser possível uma constatação clara do comportamento do UHMWPE revestido para fins de utilização em implantes da articulação coxo-femural. O presente trabalho contribuiu de forma significativa para a compreensão de aspectos físico-químicos e mecânicos influenciando a resposta tribológica do UHMWPE revestido.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios tribológicos e de nanoindentação nos filmes DLC CVD e DLC PVD.
- Evidenciar a influência da espessura do filme na resposta aos ensaios mecânicos no UHMWPE revestido.
- Realização de ensaios tribológicos em solução salina.
- Modificar parâmetros de processamento para obtenção de novas espessuras de filmes DLC PVD de modo a otimizar as propriedades dos filmes fundamentado nos resultados gerados .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Handbook of Crystal Growth* . Vol3. edited by D.T.J.Hurle. Chapter 10 SPITSYN,B.V. ,Elsevier Science Publishers (1994) 401-456 .
- [2] KLEIN,C.A. *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 1024 .
- [3] RALCHENKO,V.G., SMOLIN,A.A. ,KONOV,V.I. and others. *Diamond and Related Materials*, 6(1997) 417-421 .
- [4] RALCHENKO,V.G.,SYCHOV,I., VLASOV,I. and others. *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 189-193 .
- [5] WOODIN, R.L., BIGELOW, L.K., AND CANN, G.L. in :*Aplication of Diamond Films and Related Materials*, eds. TZENG,Y., YOSHIKAWA, M.and FELDMAN, A. (Elsevier Science Publishers, Amsterdam). Mater.Sci.Monogr. 73 (1991) 439 .
- [6] YOSHIKAVA,M. *Diamond Films Technol.*,1 (1991) 1 .
- [7] WANG,A.,ESSNER,A.,STARK,C. and DUMBLETON,J.H. *Biomaterials*, 17,9 (1995) 866-871 .
- [8] LU,Z.,MC KELLOP,H., *Pros.Instrn.Mech.Engrs.*,Vol. 211, Part. H (1997) 101-107.
- [9] BROITMAN,E., MACDONALD,W., HELLGREN,N. and others . *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 1984-1991 .
- [10] LUO, S.Y.,KUO,J.K., TSAI, T.J., DAI,C.W. *Wear* , 249 (2001) 800-807.
- [11] BULY,R.L., HUO, M.H., SALVATI, E. , BRIEU, W. and BANSAL, M.J. *Arthroplasty* , 7 (1992) 315-323 .
- [12] SCHMALZRIED, T.P., JASTY,M. and HARRIS,W.N. *J.Bone Jt Surj.* 74 (1992) 849-863 .
- [13] MERRITT,K.BOWN,S.A. *Clin.Orthop.*, 3298 (1996) 82333-8243 .
- [14] VOEVODIN, A.A., ZABINSKI, J.S.*Diamond and Related Materials* , 7 (1998) 463-467 .
- [15] NEERINCK,D.,PERSOONE,P.,SERCU,M.,GOEL,A.,KESTER,D.,BRAY,D. *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 468-471 .

- [16] DONNELLY,K.,DOWLING,D.P.,CONNELL,M.L., FLOOD, R.V. *Diamond and Related Materials*, 3(1999) 538-540 .
- [17] LAPPALAINEN,R.,HEINNONEN,H.,ANTTILA,A. ,SANTAVIRTA,S. *Diamond and Related Materials* ,7 (1998) 482-485 .
- [18] OLEARY,A., DOWLING, D.P.,DONNELLY, K. and others .*Advances in Engineering Materials*, 99 (1995) 301-307 .
- [19] CALLISTER ,JR,W.D.,Materials Science and Engineering an Introduction, Fourth Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997, 732-738 .
- [20] TIAINEN,V.M.;Amorphous carbon as a biomechanical coating – mechanical properties and biological applications, *Diamond and Related Materials* 10,2001, 153-160 .
- [21] GUL,R.M.;McGARRY, F.J.; BRAGDON,C.R.; MURATOGLU, O.K.; HARRIS, W.H.; Effect of consolidation on adhesive and abrasive wear of ultrahigh molecular weight polyethylene, *Biomaterials* 24, 2003, 3193-3199 .
- [22] PLATON,F.; FOURNIER, P.; ROUXEL S.; Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses, *WEAR* 250, 2001, 227-236 .
- [23] KURTZ, S.M.;MURATOGLU, O.K., EVANS,M.; EDIDIN,A.A.; Advances in for total joint arthroplasty, *Biomaterials* 20, 1999, 1659-1688 .
- [24] GRILL, A. Diamond like carbon :state of the art. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 428-434 .
- [25] DONG,H.,SHI,W.,BELL,T. *Wear* , 1 (1999) 146-153 .
- [26] LAMPE,F.,GRISCHE,M.,WIMMER,M. NASSUTT,R.,HILLE,E.,SCHNEIDER, E. *Biomedizinische Technik* . 3 (1998) 58-62 .
- [27] FIRKINS,P., HAILEY,J.L.,FISCHER, J.and others . *Journal of Materials Science – Materials in Medicine* . 10, (1998) 597-601 .
- [28] DOWLING,D.P., KOLA, P.V., DONNELLY,K., KELLY, T.C. *Diamond and Related Materials*. 6, (1997) 390-393 .
- [29] KEHLER, B.A., BAKER, N.B., LEE, D.H. and others . *Surface and Cootings Technology*, 1(1999) 19-28 .
- [30] SPITSYN, B.V., DERIAGIN , B.V. Inventor's Certificate, 339, 134 (URSS) (1956), *A Technique of Diamond Growth on Diamond's Face* .

- [31] EVERSOLE,W.G. US Pat. 3030187 (USA) (1962), *Synthesis of Diamond* .
- [32] EVERSOLE,W.G. US Pat. 3030188 (USA) (1962), *Synthesis of Diamond* .
- [33] SPITSYN,B.V., LOPATINA, G.G. *Vsesoiuz. Konfer.po teplofiz svoistvam veshei*. Novosibirsk. Tez. Dokl., M., (1966) 32 .
- [34] SPITSYN,B.V. and SMOL ,Y. A.V. USSR *Author's Certificate* N 987912, April 21 st 1971.
- [35] POLIAKOV,V.P.,LEPIENSKI,C.M.,SIQUEIRA,C.J.,VEIGA,W.,INKIN, V.N.KIRPILENKO,G.G. Proceedings of the Fifth International Symposium on Diamond films and Related Materials . Kharkov, April 2002 p.210 .
- [36] POLIAKOV,V.P.,SIQUEIRA,C.J.de M, VEIGA,W. , HÜMMENGEN, I.A., LEPIENSKI,C.M., KIRPILENKO,G.G. AND DECHANDT,S.T. Physical and tribological properties of hard amorphous DLC films deposited on different substrates . *Diamond and Related Materials* .Vol 13 -2004 pages 1511-1515.
- [37] COUGHLAN,J.J.& HUG, D.P. – “Ultra High Molecular Weight Polyethylene” in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering” , v.6,p.490-494, John Wiley & Sons, New York (1996) .
- [38] WANG,M.;NAKANISHI,E.&HIBI,S. – Polymer,34,p.2783 (1993) .
- [39] DOAK,K.W.-“Ethylene Polymers”. Em: MARK,H.M.;BIKALES,N.M.;OVERBERG,C.G.;MENGENS,G.-“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”,John-Wiley & Sons, New York, Vol. 6 (1996)
- [40] “Resistência Química “- Boletim Técnico 4.04, Polialden Petroquímica S.A., Abril / 1998 .
- [41] NEVES,C.J.A.-“Resistência Química de Polietilenos a vários Reagentes Químicos”- Boletim Técnico nº 13 – OPP Petroquímica S.A.- Agosto (1999) .
- [42] KURTZ,S.M.;MURATOGLU,O.K.;EVANS,M.;EDIDIN,A.A.; Advances in the processing, sterilization and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty , *Blomaterials* 20,,1999, 1659-1688 .
- [43] HUTCHINGS,I.M. –Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials . Arnold, London ,1996 .
- [44] AMSTUTZ,H.C and GRIGORIS,P. Clinical Orthopaedics and Related Research , 329S (1996) S11 .

- [45] FIRKINS,P.J.;TIPPER,J.L.;INGHAM,E.;STONE,M.H.;FARRAR,R. and FISHER ,J. Journal of Biomechanics, 34 (2001) 1291] .
- [46] WANG,A.;ESSNER, A.;STARK,C.; DUMBLETON,J.H. Biomaterials, 17 (1996) 865 .
- [47] DEBYSHIRE, B.; FISHER,J.;DOWSON,D.; HARDAKER,C.S.and BRUMMITT,K. Wear, 181-183 (1995) 258 .
- [48] NEVELOS, J.E. ; INGHAM, E.; DOYLE, C. ;FISHER,J. and NEVELOS, A.B. Biomaterials , 20 (1999) 1833.
- [49] JACOBSON,S.; DJERF, K.and WAHLSTROM, O. Clinical Orthopaedics and Related Research, 329S (1996) S60 .
- [50] BIZOT,P. NIZARD,R.HAMADOUCHE,D., HANNOUCHE,D. AND SEDEL, L. Clinical Orthopaedics and Related Research, 393 (2001) 85 .
- [51] MURATOGLU,O.K.,BRAGDON,C.R., O' CONNOR D.O., PERINCHIEF,R.S., JASTY,M. AND HARRIS, W.H. Clinical Orthopaedics and Related Research, 404 (2002) 89 .
- [52] EDIDIN,A.A. AND KURTZ, S.M. Mechanisms and Paragigms of Wear in Polyethylene . October 2000 .
- [53] ROBERTSON,J. Diamond like amorphous carbon . Material Science and Engineering R 37 (2002) 129-281.
- [54] KOSTIKOV, V.I., SHIPKOV,N.N., KALASHNIKOV,I.A., et al . Grafitização e Formação dos Diamantes . Ed. Metallogia – 1991 p. 224 .
- [55] ROBERTSON, J. Prog Solid State Chem. 1991; 21: 199-33 .
- [56] ROBERTSON ,J. Mater Sci Eng R – Rep 2002; 37: 129-281.
- [57] GRILL , A. Surf Coat Technol 1997;94 -95 : 507-13 .
- [58] GRILL, A. Diamond Related Materials 1999; 8: 428-34.
- [59] HAUTER, R.Tribology International (2004) 1-13 .
- [60] DONNET,C. Surf Coat Technol 1998;100-101 :180-6 .
- [61] MARTIN, P.J. ; BENDAVID, A. A Thin Solid Films 2001; 349: 1-15 .
- [62] HAKOVIRTA ,M. ; TIAINEN ,V.M.; PEKKO, P. Diamond and Related Materials 1999; 8: 1183-92 .

- [63] VOEVODIN, A.A., DONLEY, M.S. *Surf Coat Technol* 1996; 82: 199-213 .
- [64] VOEVODIN ,A.A., DONLEY M.S., ZABINSKI J.S. *Surf Coat Technol* 1997;92: 42-9 .
- [65] LIFSHITZ, Y. *Diamond Related Materials* 1996; 5:388-400 .
- [66] MILNE, W.I. *J Non-Cryst Solids* 1996 ; 198-200: 605-10 .
- [67] GANGOPADHYAY, A. *Tribol Lett* 1998; 5:25-39.
- [68] HOLMBERG ,K., RONKAINEN ,H. , MATTHEWS A. *Ceram Int* 2000; 26:787-95.
- [69] LETTINGTON, A.H. *Carbon* 1998; 36 :555-60.
- [70] REBELLO, H.D., SUBRAMANIAM, V.V. AND SUDARSHAN, T.S. *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 899 .
- [71] POLIAKOV, V.P., MATLAKHOV, A.N. *Transactions of Belarussian State University* 97 (1995) 165-168 .
- [72] POLIAKOV, V.P., MATLAKHOV, A.N., MONTEIRO, S.N. *51º Congresso ABM, Porto Alegre, RGS* (1996) 411-422 .
- [73] INKIN, V.N., KIRPILENKO, G.G., DEMENTJEV, A.A., MASLAKOV, K.I. *Diamond and Related Materials* , 9 (2000) 715-721 .
- [74] WOLF, W. e Tauber, R.N., *Silicon processing for VLSI era*, Lattice press, vol. 1, 1986 .
- [75] EVANS, R.D.; GARY, L.D.; MORRISON JR., P.W.; BENTLEY, J.; MORE, K.L.; GLASS, J.T. . The effects of structure, composition and chemical bonding on the mechanical properties of Si-aC:H thin films. *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 197-206 .
- [76] RONKAINEN, H.; VARJUS, S.; KOSKINEN, J.; HOLMBERG, K. Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings . *WEAR* 249 (2001) 260-266.
- [77] [KOSKINEN, J.; RONKAINEN, H.; VARJUS, S.; MUUKKONEN, T.; HOLMBERG, K.; SHAJAVAARA, T. Low friction ta-C films with hydrogen reservoirs. *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 1030 – 1035 .
- [78] PODGORNIK, B. Coated machine elements – friction or reality ? *Surface and Coatings Technology* 146 -147 (2001) 318- 323 .

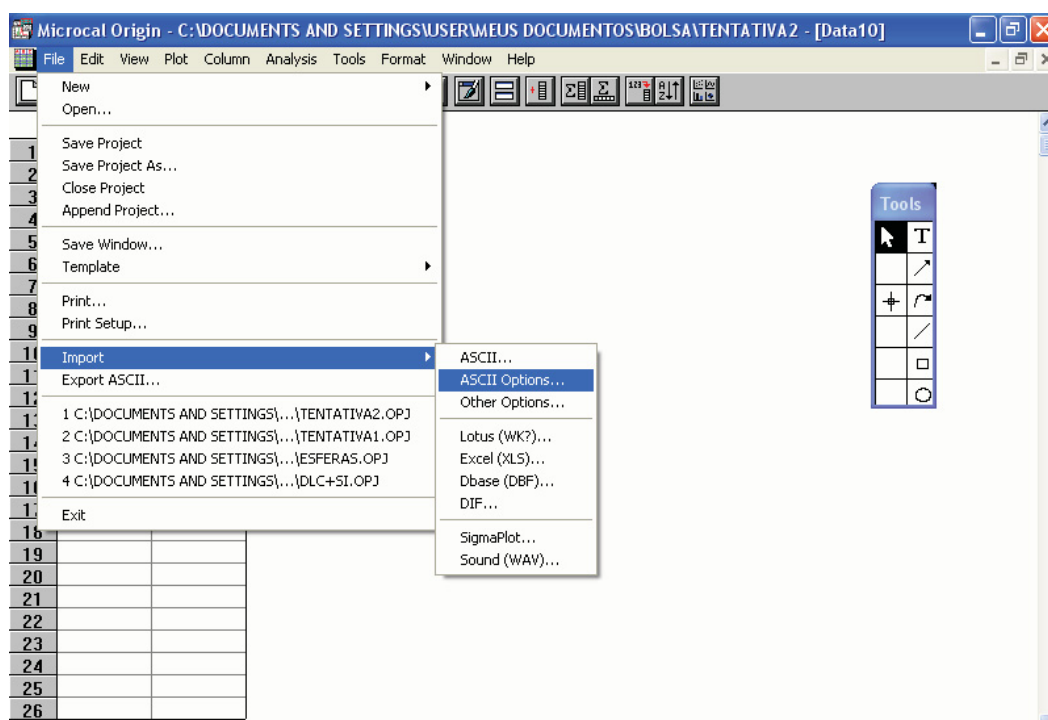
- [79] NÖTHE,M.;BREUER,U.;KOCH,F.; PENKALLA,H.J.; REHBACH,W.P.; BOLT,H. Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers . *Applied Surface Science* 179 (2001) 122-128 .
- [80] CHU,W., MAYER,J.W., NICOLET,M. *Backscattering spectrometry* . New York : Academic Press, 1978 .
- [81] TESMER,J.R., NASTASI,M., BARBOUR,J.C., MAGGIORE,C.J., MAYER, J.W. *Handbook of modern ion beam materials analysis* . Pittsburgh : Materials Research Society , 1995 .
- [82] LEAVITT,J.A., McINTYRE Jr., J.C., ASHBAUGH, M.D., ODER, J.G., LIN,Z., DEZFOULY – ARJOMANDY,B. Cross-sections for 170.5 –degrees backscattering of He-4 from oxygen for He-4 energies between 1.8 and 5.0 MeV . *Nucl.Instrument Methods B*, Amsterdam , v.44, n.3,p. 260-265, Jan. (1990) .
- [83] OLIVER,W.C.;PHARR,G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J.Mater.res.*, Pittsburgh,v.7,n.6,p 1564-1583, June 1992 .
- [84] ECKHOFF,W.C.,PUTNAM,R.S., WANG,S.,CURL,R.F.,TITTEL, F.K. ,*Appl. Phys.B: Lasers Opt.* B63, 437 (1966) .
- [85] IWAMURA , Y.,MORIYAMA ,M. and WATANABE, W., in 22nd International Conference on Solid States Devices and Materials (Sendai 1990), p.197;C.
- [86] HIRLIMANN, A. and MOHANGE,J.F., in International Congress on Optical Science Engineering .The Hauge, The Netherlands 1990 .
- [87] AMZALLAG,J., BENISTY, H.,DEBRUS, S.,MAY, M. and EDDRIEF, M. BOURDON , A.,CHEVY, A. And PICCIOLLI, N.. *Appl.Phys.Lett.* 66,982 (1995) .
- [88] OSHUSI, F.S., SHIMADA, T., PARKINSOS,B.A., UENO, K. and KOMA, A. *J.Cryst. Growth* 111, 1033 (1991) .
- [89] KAWA,O. Aplicação da técnica de Nanoindentação no estudo de propriedades mecânicas de superfície de polímeros . Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da UFPR , 1999 .
- [90] JONHSON,K.L.; *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, 1985, 84-106 .

- [91] VEIGA,W. Propriedades mecânicas de cristais lamelares determinadas pela técnica de nanoindentação . Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da UFPR, 2001 .
- [92] VALENZA,A.; VISCO, A.M.; TORRISI, L.;CAMPO, N. Characterization of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) modified by íon implantation, Polymer 45, 2004, 1707 – 1715 .

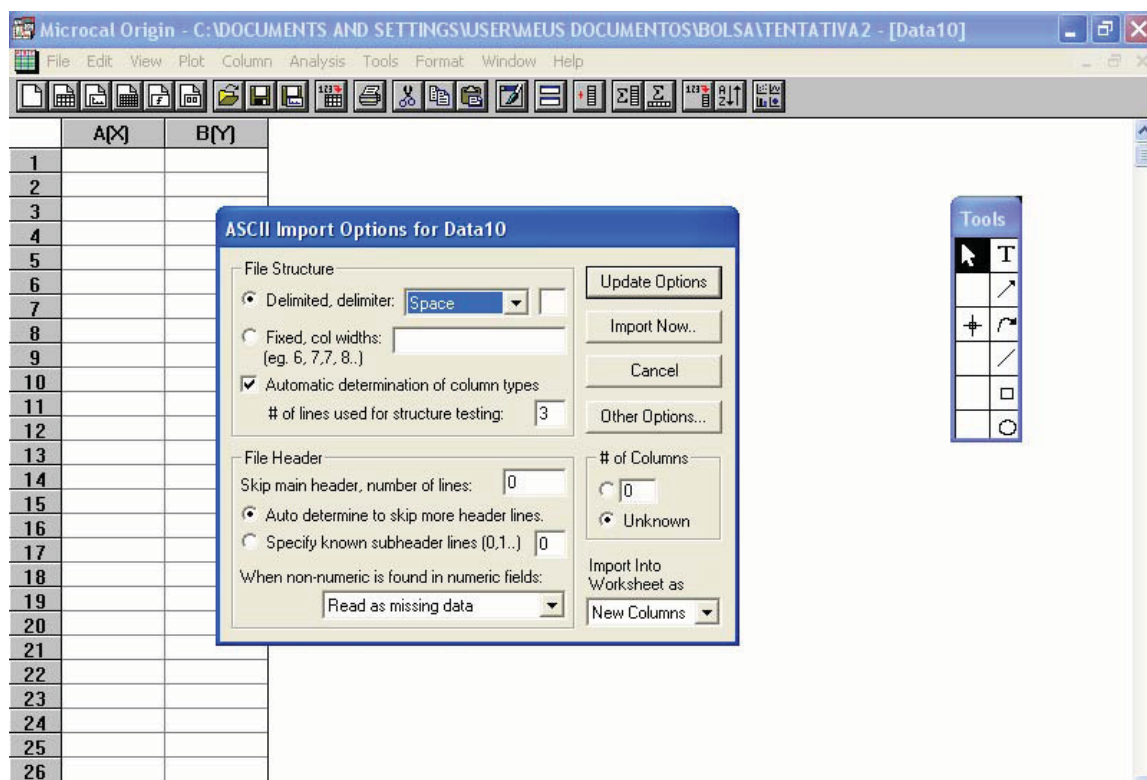
ANEXO I

PROCEDIMENTO PARA TRATAMENTOS DE DADOS DE ENSAIO VIA ORIGIN 6.0

- 1) Com o Origin 6.0 aberto, ir em File, Import, ASCII Options.



- 2) Escolher Delimited, Delimiter = Space, e Import Into Worksheet as = New Columns, e clicar em Update Options.



- 3) Na mensagem que aparecer na tela, clicar Ok. Depois, ir em File, Save Project as e salvar com o nome desejado.
- 4) Ir novamente em File, Import, SINGLE, e importar os dados do arquivo desejado em TXT.
- 5) Deverão aparecer quatro colunas, correspondentes a Tempo, Distância, Número de Voltas e Coeficiente. Erroneamente as colunas já aparecem com nomes, então é necessário renomear a coluna "A.m" como "Voltas" e a coluna "Laps" como "Coeficiente". Para renomear as colunas, basta clicar 2 vezes na coluna e colocar outro nome.

Microcal Origin - C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\USER\MEUS DOCUMENTOS\BOLSA\TENTATIVA2 - [Data10]

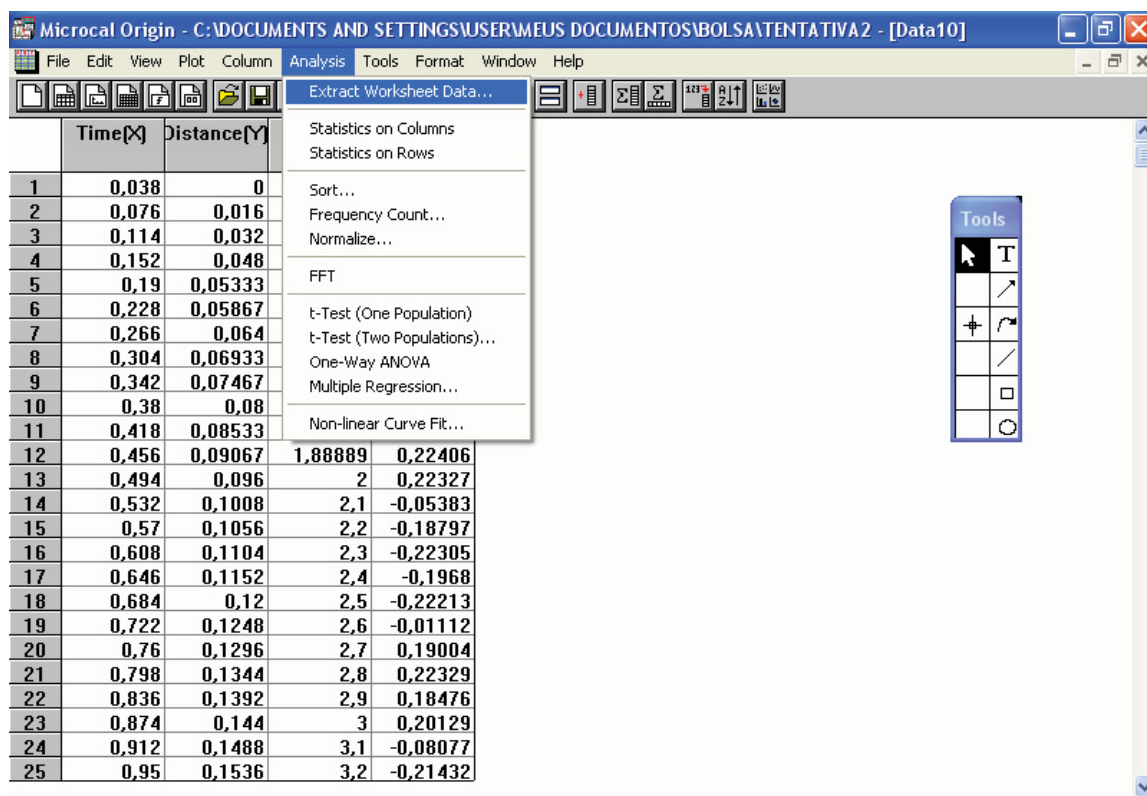
File Edit View Plot Column Analysis Tools Format Window Help

	Time[X]	Distance[Y]	A.m.[Y] [m]	Laps[Y]
1	0,038	0	0	-0,1156
2	0,076	0,016	0,33333	0,02242
3	0,114	0,032	0,66667	0,2131
4	0,152	0,048	1	0,22091
5	0,19	0,05333	1,11111	-0,25962
6	0,228	0,05867	1,22222	-0,2561
7	0,266	0,064	1,33333	-0,22952
8	0,304	0,06933	1,44444	-0,26281
9	0,342	0,07467	1,55556	0,08249
10	0,38	0,08	1,66667	0,21418
11	0,418	0,08533	1,77778	0,22165
12	0,456	0,09067	1,88889	0,22406
13	0,494	0,096	2	0,22327
14	0,532	0,1008	2,1	-0,05383
15	0,57	0,1056	2,2	-0,18797
16	0,608	0,1104	2,3	-0,22305
17	0,646	0,1152	2,4	-0,1968
18	0,684	0,12	2,5	-0,22213
19	0,722	0,1248	2,6	-0,01112
20	0,76	0,1296	2,7	0,19004
21	0,798	0,1344	2,8	0,22329
22	0,836	0,1392	2,9	0,18476
23	0,874	0,144	3	0,20129
24	0,912	0,1488	3,1	-0,08077
25	0,95	0,1536	3,2	-0,21432

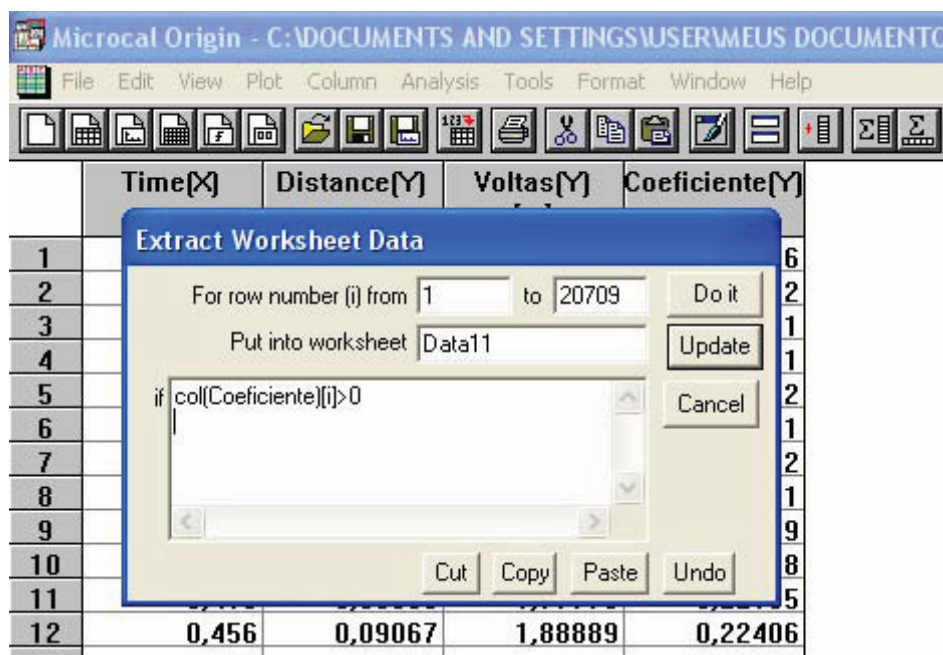
Tools

Tools palette icons: Arrow, Text, Line, Curve, Fit, Square, Circle.

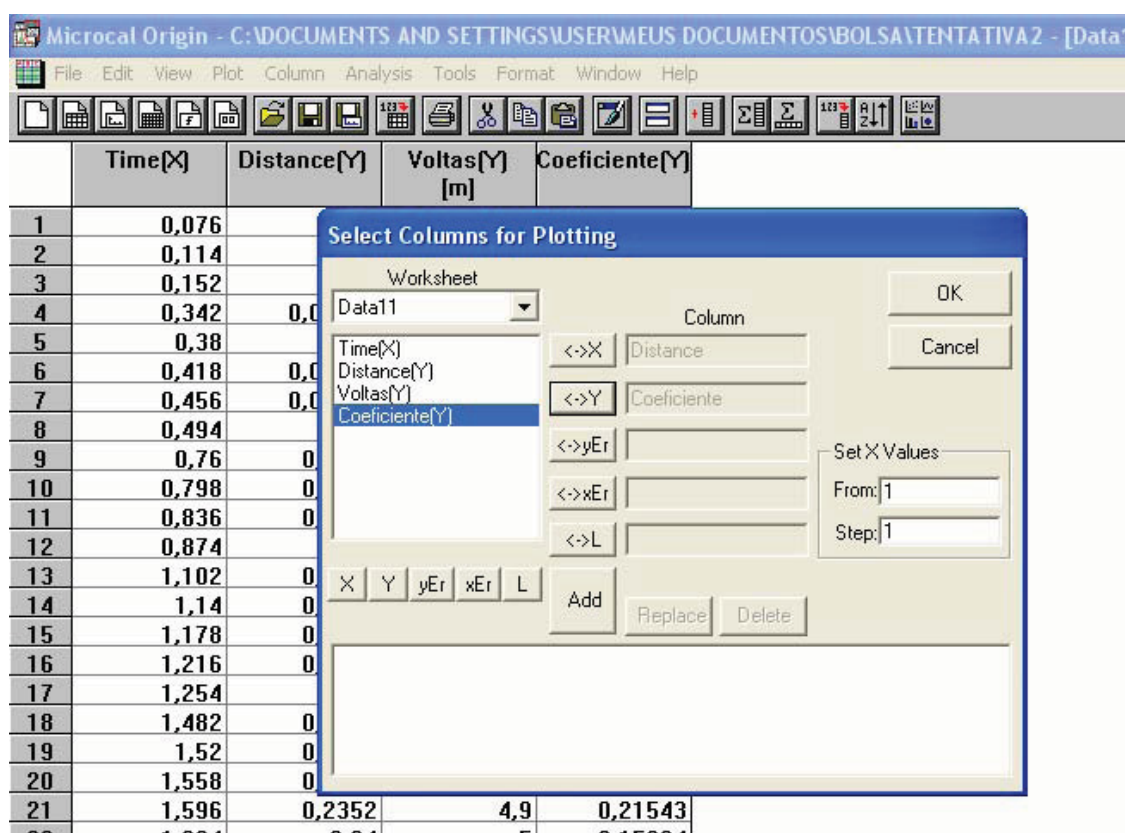
6) Após este procedimento, clicar em Analysis e Extract Worksheet Data.



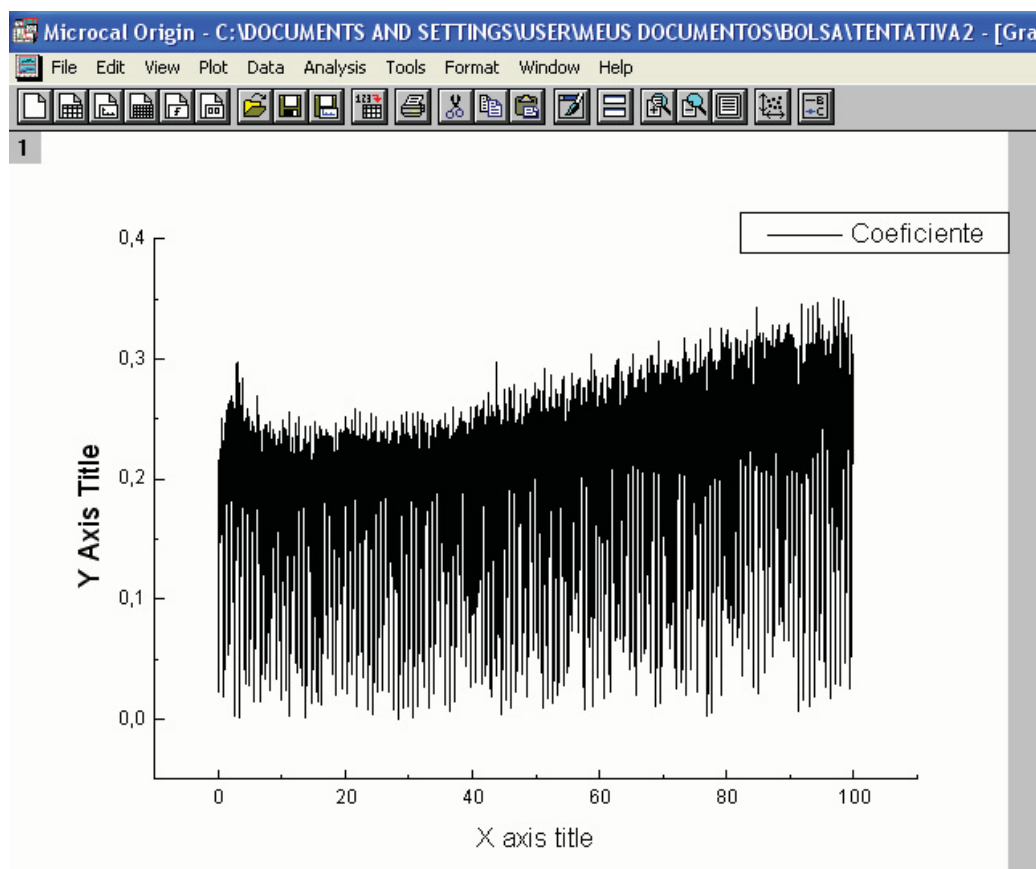
- 7) Na tela que aparecer, colocar a fórmula $\text{col(Voltas)}[i]/\text{int}(\text{col(Voltas)})[i]==1$, e clicar em Do It.



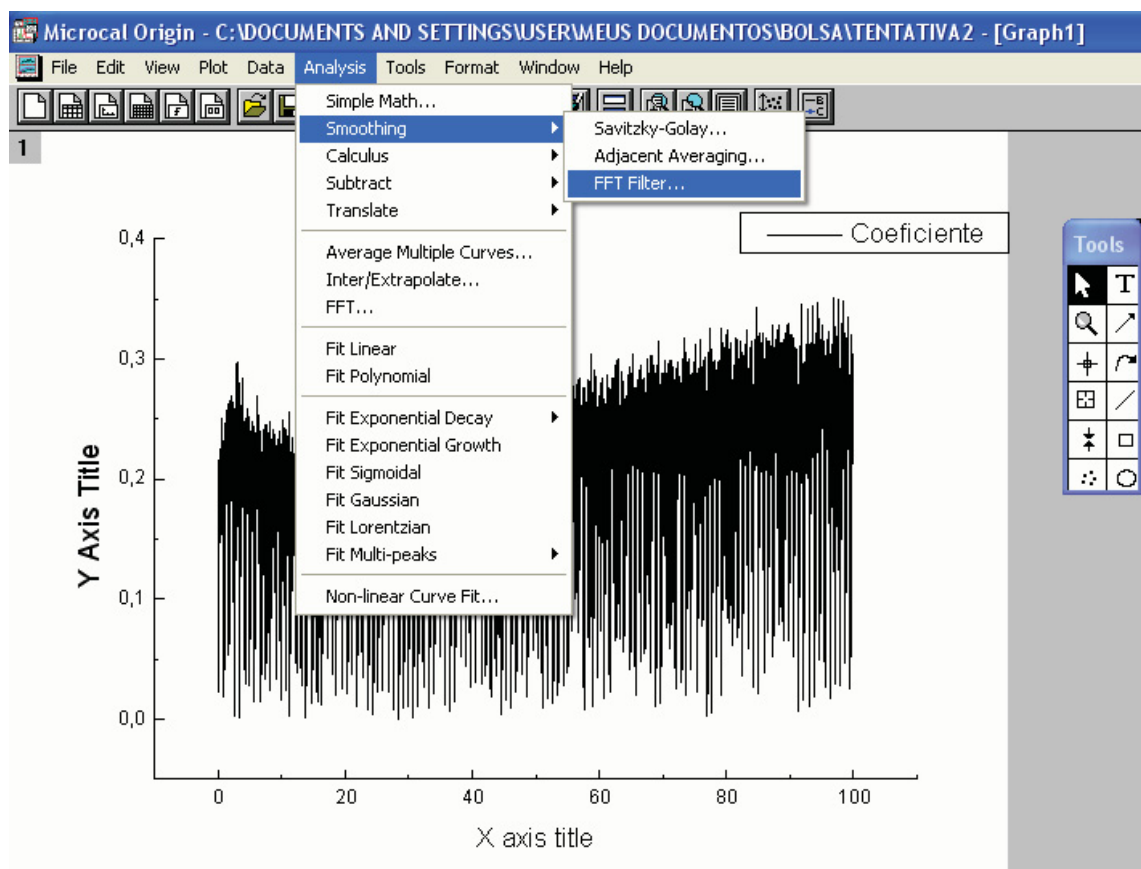
- 8) O programa irá extrair para uma nova Worksheet somente com os dados positivos da coluna coeficiente e seus correspondentes em tempo, distância e número de voltas.
- 9) Na nova Worksheet, clicar em Plot, Line, e na tela que aparecer, escolher para o eixo X a coluna Voltas e para o eixo Y a coluna Coeficiente, depois clicar em OK.



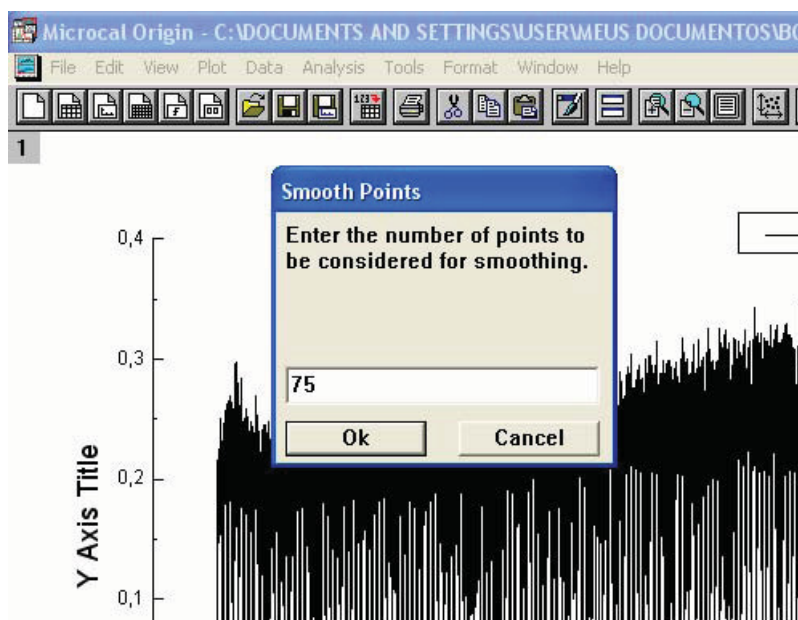
- 10) Aparecerá um gráfico semelhante ao gráfico abaixo:



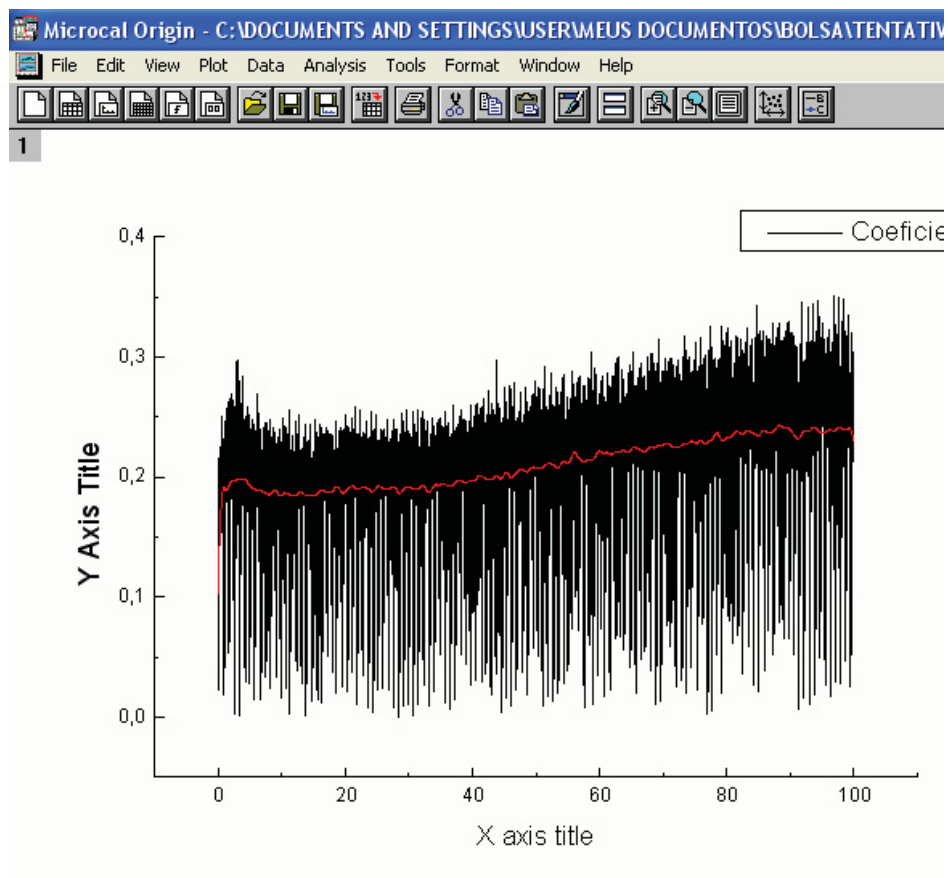
- 11) Agora é só filtrar os dados plotados, pois os mesmos poderão gerar gráficos com uma grande dispersão nos resultados . Esse filtro de dados é o que chamamos de amaciamento (Smoothing) . Com o gráfico aberto, clicar em Analysis / Smoothing / FFT Filter.



- 12) Este filtro funciona mais ou menos como o filtro do equipamento (Tribômetro Linear Recíproco Pino sobre Plano), e para um ajuste mais acertado durante o tratamento dos dados, é conveniente que após o término do ensaio no equipamento, seja realizada uma prévia filtragem para diminuir a dispersão dos valores obtidos durante o ensaio. Esse valor poderá ser então o filtro utilizado no tratamento Origin. Neste caso o valor escolhido na tela seguinte deverá estar entre 50 e 100. Para esse caso usou-se 75. Depois clicar em OK.

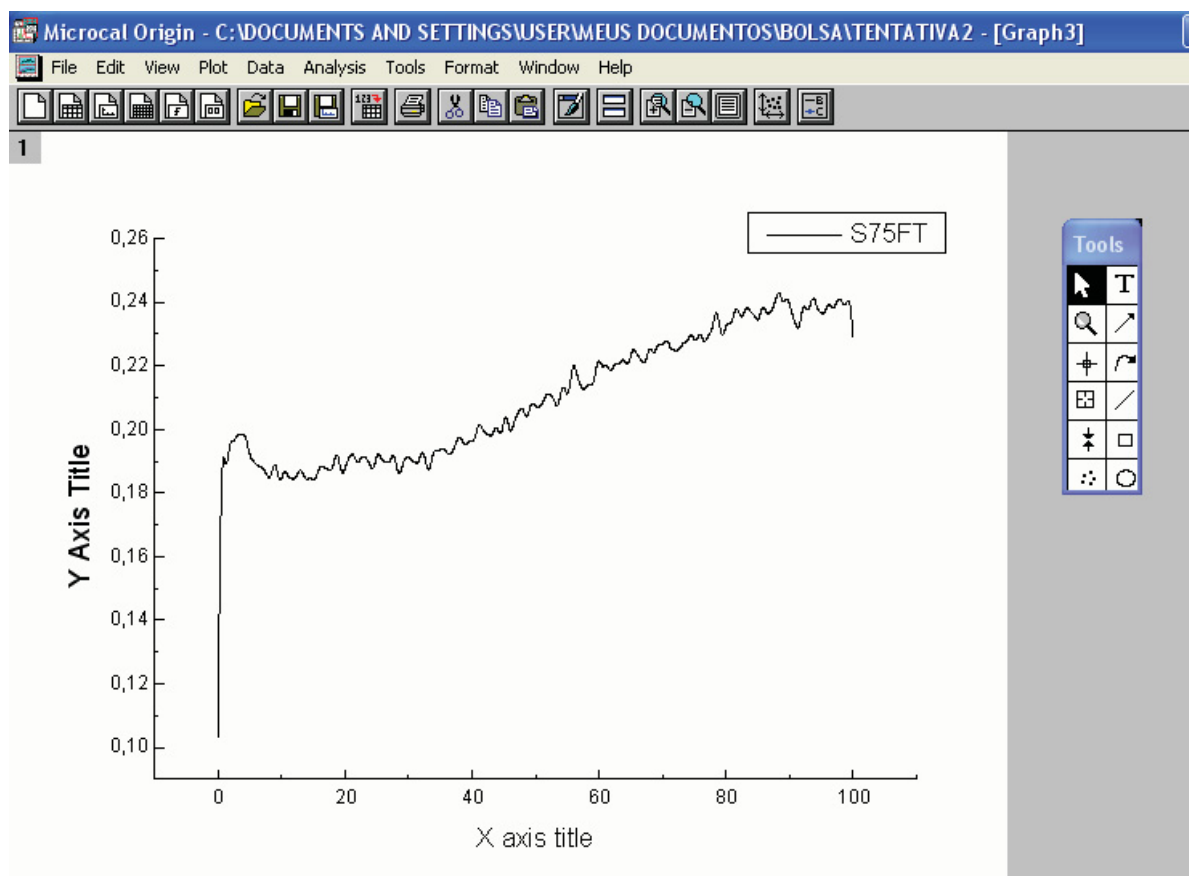


13)O gráfico ficara com uma linha de tendência vermelha como a seguinte:

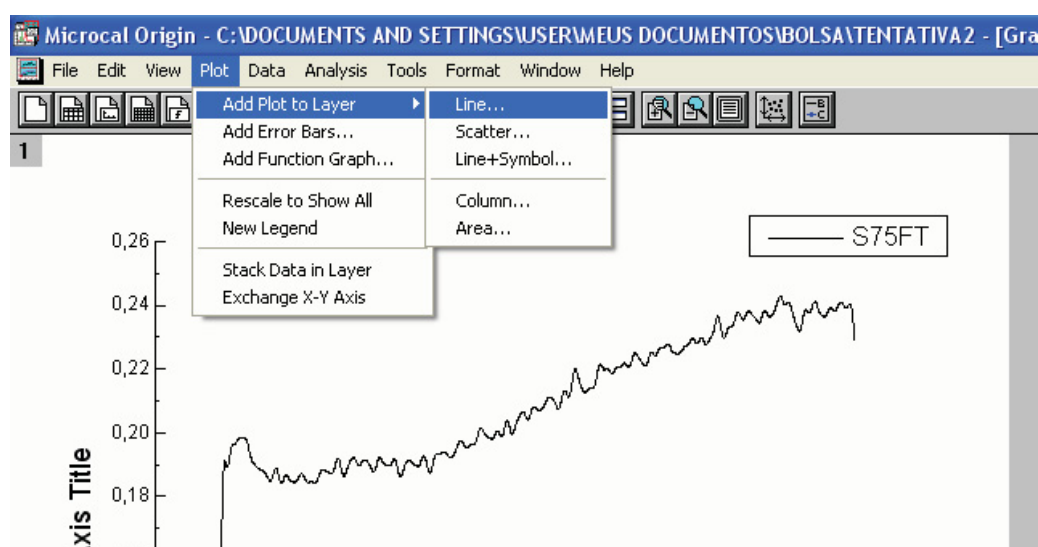


14) Agora voltar à Worksheet exportada e fazer um novo gráfico de Distância x SXXFT, onde o XX representa o valor escolhido no processo anterior. O gráfico é do mesmo modo, Plot / Line, e escolher as colunas a serem plotadas.

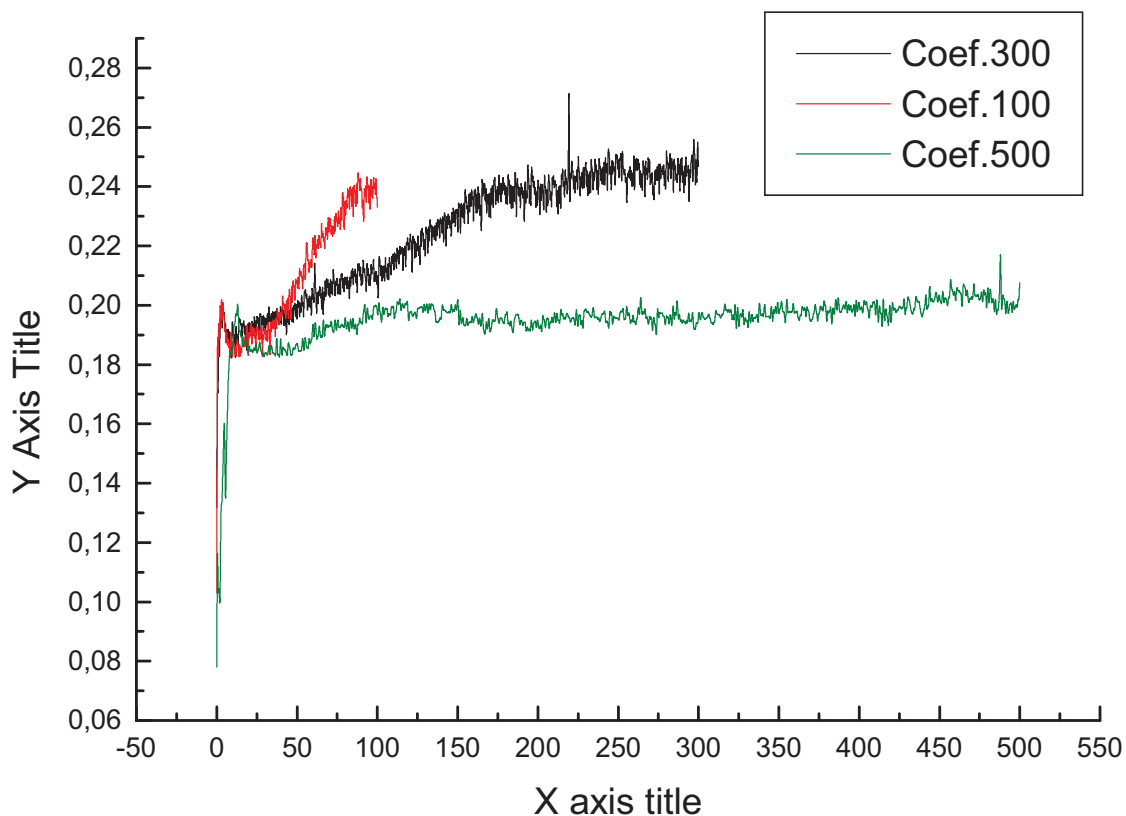
15) Então teremos o gráfico filtrado do coeficiente de atrito.



- 16) Para adicionar curvas, é só importar novos dados para novas worksheets e realizar o mesmo processo. Depois, no gráfico selecionado como Gráfico Principal, clicar em Plot / Add plot to Layer / Line



17) Na nova tela, escolher a Worksheet onde estão os novos dados e mandar plotar. No final, teremos várias curvas no mesmo par de eixos, como no gráfico abaixo:



Este procedimento para tratamento de dados no Origin 6.0 foi desenvolvido no Laboratório de Tribologia e Revestimentos em virtude das dificuldades que estávamos tendo em exportar os dados em TXT para o EXCEL dos arquivos extremamente grandes que eram obtidos a partir dos ensaios realizados no tribômetro, que ao serem convertidos, travavam o programa do EXCEL não sendo possível a obtenção dos gráficos de coeficiente de atrito .

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Prótese de substituição total da junção coxo femural	10
Figura 2.2 - Taça acetabular em UHMWPE retirada de paciente de 40 anos após 8 anos de colocação da prótese. Pode ser observado o desgaste [a] ocorrido na taça acetabular no UHMWPE	11
Figura 2.3 - Representação esquemática dos estados eletrônicos fundamental e excitado do átomo de carbono e a distribuição espacial dos orbitais de valência s, px, py e pz	13
Figura 2.4 - Orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a) sp^3 , (b) sp^2 e (c) sp do carbono	13
Figura 2.5 - Diagrama de fase parcial (temperatura e pressão) para o grafite e o diamante	15
Figura 2.6 - Representação da estrutura cristalina do grafite (a) e do diamante (b)	15
Figura 2.7 - Representação da barreira cinética entre as fases grafite e diamante, em pressão e temperatura ambientes	18
Figura 2.8. – Diagrama ternário para o carbono amorfo	20
Figura 2.9 – Esquema de disposição das fontes do plasma metálico e de carbono nas instalações de plasma de arco de pulso a vácuo – Método PVD. [Patinor Coatings – Deposition Process and Equipment]	24
Figura 3.10 - Desenho esquemático de um experimento de RBS, onde A.M. é o analisador magnético, PA é o pré-amplificador, FAT é a fonte de alta tensão, AMP. é o amplificador e MCA é o analisador multicanal	29
Figura - 3.11 Ilustração do processo de colisão frontal entre um feixe de íons de massa M_1 e energia E_0 com átomos de massa M_2	29
Figura 3.12 -Mostra, de forma pictórica, os eventos colisionais de um feixe de íons em uma amostras e seu respectivo espectro de RBS	30

Figura 3.13 – Seção de choque de espalhamento σ para a reação nuclear elástica $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$, comparada com a seção de choque de espalhamento Rutherford σ_R calculada para a mesma energia	31
Figura 3.14 : Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman; a) Espalhamento Raman Stokes b) Espalhamento Raman anti-Stokes	34
Figura 3.15 : Modos de simetria a) E_{2g} e b) A_{1g}	34
Figura 3.16 - Desenho esquemático do sistema do equipamento de Nanoindentação	35
Figura 3.17 - Desenho esquemático de uma seção em dois momentos de uma indentação	36
Figura 3.18 - Ciclo completo de carga e descarga de um teste de Nanoindentação	37
Figura 3.19 - Tribômetro Linear Recíproco – deslizamento pino sobre plano Laboratório de Tribologia e Revestimentos (DEMEC-UFPR)	39
Figura 3.20 - Tribômetro Linear Recíproco . Vista lateral da interface UHMWPE revestido em contato com esfera de aço 100 Cr6	41
Figura 3.21 – MEV JEOL JSM – 6360 LV – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura Departamento de Física – UFPR. UHMWPE sem revestimento. Imagem obtida em microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo e elétrons retroespalhados com magnificação em 60 vezes	45
Figura 3.22 – Imagem obtida por MEV do UHMWPE revestido com filme de DLC PVD $1\mu\text{m}$	45

Figura 3.23 – Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 4000 vezes sobre o UHMWPE revestido por filme de DLC CVD após ensaio de 20.000 ciclos motores	46
Figura 4.1 – Concentração de H em percentual atômico em função da profundidade da análise	48
Figura 4.2 – Espectro de deslocamento Raman de depósito por PVD do filme de carbono amorfo com 1µm de espessura sobre o UHMWPE	49
Figura 4.3 - Espectro de deslocamento Raman de crescimento por CVD do filme de carbono amorfo com 5µm de espessura sobre o UHMWPE	50
Figura 4.4 - Espectro de deslocamento Raman deposição por PVD do filme de carbono amorfo com 0,25 µm de espessura sobre o UHMWPE	51
Figura 4.5 – Carga versus Penetração - Filme de DLC depositado pelo método PVD sobre o UHMWPE com 0,25µm (250 nm) de espessura	53
Figura 4.6- Carga versus Penetração - Filme de DLC depositado pelo método PVD sobre o UHMWPE com 1µm (1000 nm) de espessura	54
Figura 4.7 - Dureza versus Profundidade de contato para o filme DLC PVD 0,25 µm (250 nm) de deposição	55
Figura 4.8 – Dureza versus Profundidade de Contato para o filme DLC PVD com 1 µm (1000 nm) de espessura	56
Figura 4.9 – Dureza versus profundidade de contato para apenas um teste com 8 descarregamentos do filme de DLC PVD 1µm (1000 nm)	57
Figura 4.10 – Dureza versus Profundidade de contato. Filme DLC CVD 2,5 µm (2500 nm)	58

	98
Figura 4.11 – Dureza versus Profundidade de contato. Filme DLC CVD 5 μm (5000 nm)	59
Figura 4.12 – Módulo de Elasticidade versus Profundidade de contato para o filme DLC PVD 1000 nm	60
Figura 4.13 – Módulo de Elasticidade versus profundidade de contato para o filme DLC PVD 0,25 μm (250 nm)	61
Figura 4.14 – Módulo de elasticidade versus Profundidade de contato para os filmes DLC CVD com crescimento de 2,5 μm (2500) e 5,0 μm (5000 nm) respectivamente	62
Figura 4.15 – Perfil da trilha de desgaste Profundidade versus Distância no filme DLC PVD com 1000 nm de espessura. Ensaio de 50000 ciclos motores	63
Figura 4.16 – Perfil da trilha de desgaste Profundidade versus Distância para o UHMWPE sem revestimento . Ensaio de 50000 ciclos motores	64
Figura 4.17 -MEV do filme de DLC deposição por PVD com 1 μm de espessura	65
Figura 4.18 – Micrografia mostrando a trilha de desgaste referente ao ensaio de 50.000 ciclos motores no UHMWPE revestido por DLC PVD 1 μ	66
Figura 4.19 - Micrografia mostrando a trilha de desgaste referente ao ensaio de 50.000 ciclos motores no UHMWPE sem revestimento	66
Figura 4.20 - Coeficiente de atrito versus ciclos motores para o UHMWPE sem revestimento	67

- Figura 4.21 – Gráfico comparativo para ensaios de 20.000 ciclos motores sobre o UHMWPE sem revestimento e revestido com DLC CVD 5 μm e DLC PVD 1 μm (1000 nm) 68
- Figura 4.22 - Coeficiente de Atrito versus Ciclos Motores . Filme DLC PVD 1 μm (1000 nm) 69
- Figura 4.23 - Taxa de desgaste versus número de ciclos motores para o UHMWPE sem revestimento e revestido por DLC PVD 1 μm 70
- Figura 4.24 – DLC PVD 1 μm sobre UHMWPE. Trilha de desgaste para 20.000 ciclos motores . DLC PVD contra esfera de aço 100 Cr6 com 6 mm de diâmetro, carga = 5N e frequência = 2,38 Hz 71
- Figura 4.25 - DLC PVD 1 μm sobre UHMWPE. Micro trincas para 20.000 ciclos motores . DLC PVD contra esfera de aço 100 Cr6 com 6 mm de diâmetro, carga = 5N e frequência = 2,38 Hz 71
- Figura 4.26 – DLC PVD 1 μm sobre UHMWPE. Micro trincas para 20.000 ciclos motores . DLC PVD contra esfera de aço 100 Cr6 com 6 mm de diâmetro, carga = 5N e frequência = 2,38 Hz 72
- Figura 4.27 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da esfera de aço 100 Cr6 utilizada durante os ensaios de 100.000 ciclos motores sobre o UHMWPE sem revestimento 73
- Figura 4.28 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da esfera de aço 100 Cr6 utilizada durante os ensaios de 100.000 ciclos motores sobre o UHMWPE revestido por DLC PVD com 1 μm de espessura 73
- Figura 4.29 – Microscopia Eletrônica de Varredura, mostrando os microtrincamentos ocorridos no filme de DLC PVD com 1 μm de espessura 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 : Requerimentos para a graduação de pós de UHMWPE para uso médico (ASTM 648 e ISO 5834-1)	07
Tabela 2.2 - Propriedades do Grafite e do Pirografite	16
Tabela 2.3- Comparação entre as propriedades físicas do grafite e do diamante Sendo “a” a distância interatômica na ligação σ	18
Tabela 2.4 – Comparação das principais propriedades do carbono amorfo com outros materiais como diamante, grafite, C_{60} e polietileno	20
Tabela 3.1 - Rugosidades dos Filmes DLC	43
Tabela 4.1 - Concentração de Hidrogênio em atômico % em função da profundidade de análise	47
Tabela 4.2 – Dados sobre os espectros Raman : posição do pico (ω), largura do pico (Γ) e razão da intensidades das bandas D e G (ID/IG)	49
Tabela 4.3 – Áreas do DLC PVD 1 μm e UHMWPE obtidas para ensaios de 5000 até 100.000 ciclos motores	65
Tabela 4.4 – Dados utilizados para o cálculo da pressão máxima de contato	67

Physical and tribological properties of hard amorphous DLC films deposited on different substrates

V.P. Poliakov^{a,*}, C.J. de M. Siqueira^a, W. Veiga^a, I.A. Hümmelgen^a, C.M. Lepienski^a,
G.G. Kirpilenko^b, S.T. Dechandt^a

^aFederal University of Parana (UFPR), Mechanics Department, Polytechnic Centre, C.P. 19011, CEP 81531-990 Curitiba-PR, Brazil

^bPatinor Coatings Ltd, NIIMV, Zelenograd, Moscow 103460, Russia

Abstract

Hard amorphous DLC films were deposited onto ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and metallic substrates (Ti, Co–Cr–Mo, stainless steel 138F) used as biomaterials by pulsed arc discharge using a carbon source accelerator in 2×10^{-4} Pa vacuum. DLC films were analyzed by Auger electron spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, nanoindentation, scratch test and Rockwell indentation. Dry friction coefficient of films deposited on UHMWPE and stainless steel were also investigated. The results obtained are discussed with literature data.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Diamond-like carbon; Hydrogen free; Biomaterials; Mechanical and tribological properties

1. Introduction

Advanced materials applications in artificial prosthetics received considerable recent attention of the scientific community, aiming to minimize biomechanical complications, wear and corrosion processes of implants, in particular in total hip replacements [1–9]. The wear rate of UHMWPE particulate (0.15–0.2 mm/year) commonly used in hip joints as material for acetabular cup in long-term tests was decreased by a factor 30–600 by coating with a hard DLC film [1–3]. But, these particles are considered to be the main origin inducing osteolysis [4,5]. Therefore, there is considerable interest in using various forms of DLC on polyethylene since even lower limit improvement can be crucial at a solution of this problem [3,6].

It is necessary to note, that the experimental attempts to cover UNMWPE with hard, wear resistant DLC thin films by CVD method and also in combination with different PVD methods had not been succeeded [7–9]. At present, a very promising candidate to protect polyethylene orthopaedic substrates from wear is ta-C films, that are usually deposited at room temperature: ($T_{\text{melt.p.}}$ of UHMWPE approx. 134 °C) they are wear resistant

and confer high hardness and adhesion, low friction, chemical stability to the orthopaedic substrates [10–15]. In recent works [3,6,12] the analysis of literary data about the deposition and properties of ta-C prepared on UHMWPE by PVD methods (filtered cathodic vacuum arc, pulsed arc discharge and the others) are absent.

In this article the experimental data on deposition and physical mechanical and tribological properties of hard DLC thin films on UHMWPE and for comparison on other biomaterials such as Co–Cr–Mo, Ti and stainless steel are reported.

2. Materials and methods

2.1. Sample preparation

The following materials were tested:

- UHMWPE, commonly utilized for acetabular cup.
- Metals and alloys [Ti (ASM), Co–Cr–Mo (ASM), stainless steel 138F], applicable as materials for head in hip joints.

The metallic and UHMWPE cylindrical samples (diameter: 8 mm, height: 5 mm) and UHMWPE plates (50×27 mm) were mechanically grounded and subsequently polished, presenting surface arithmetic average roughness (R_a) and root-mean-square roughness (R_q) value in interval 109–158 nm (R_a), 164–206 nm (R_q)

*Corresponding author. Tel.: +55-41-361-3125; fax: +55-41-361-3129.

E-mail address: vladimir@demec.ufpr.br (V.P. Poliakov).

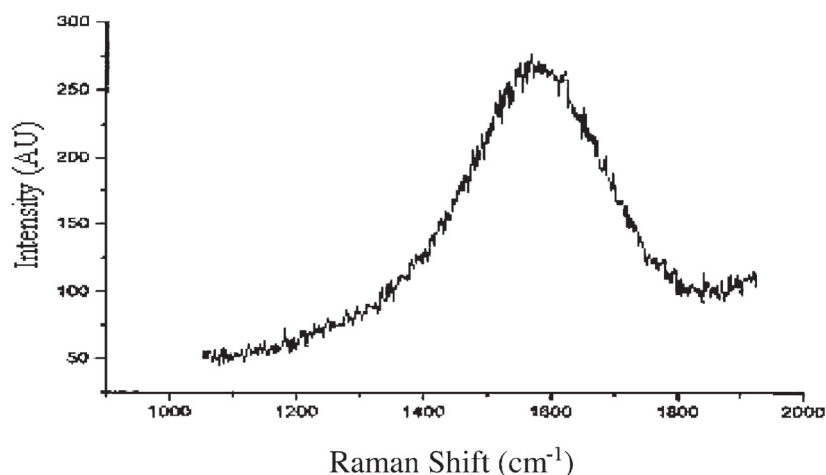


Fig. 1. MW Raman of carbon film deposited on Co–Cr–Mo alloy substrate

for metallic substrates, and 220 nm (R_a) and 288 nm (R_q) for polyethylene ones (scan length: 200 μm ; tip speed: 4 $\mu\text{m/s}$).

Pulsed arc plasma PVD was used for DLC films deposition [15]. Before introduction into the vacuum chamber, substrates were cleaned in carbon tetrachloride (CCl_4) and dried in inert atmosphere. After placing it in the vacuum chamber, samples surface was sequentially treated by argon and titanium ions bombardment. The last treatment was followed by a small titanium implantation in the upper sample layers. In the sequence, fine Ti and DLC films were deposited at 20 nm/min. The temperature of UHMWPE and metallic substrates in the beginning and at the close of the deposition was in the range 25–50 $^{\circ}\text{C}$ and 50–150 $^{\circ}\text{C}$, respectively. Film thickness was approximately 250 nm in all samples.

2.2. Methods of film characterization

The composition of DLC films was analyzed using a Perkin Elmer PHI-660 AES (Auger electron spectroscopy). Carbon was identified using an Auger spectrum atlas [16] and carbon peaks data for graphite, diamond and a few carbides [17]. Raman spectroscopy analysis was performed using a JOBIN YVON S 3000 unit. Density and proportion of sp^3 bonding were obtained from EELS and XPS measurements. Hardness and elastic modulus of DLC films (approx. 250 nm) deposited on UHMWPE and metallic substrates were measured by nanoindentation (Nanoindenter XP MTS System) [18] with a Berkovich indenter.

The adhesion of 2.3- μm thick DLC films on steel (100Cr₆) substrates was determined by scratch test and Rockwell indentation.

To measure the dry friction coefficient f , 2.0- μm thick DLC films were deposited on the flat end surface

of steel (62 HRC) cylinders. The average R_a of the cylinder (outer diameter: 20 mm; inner diameter: 16 mm) flat surface and of the DLC film, were, respectively, 0.12 μm and less than 0.25 μm . Tests were made using a Suzuki unit with an active cylinder rotating at 82 rev./min and sliding against the end plane surface of a passive cylinder (sliding force 98 N). Rubbing cylinders test was done in ambient atmosphere (approx. 20% humidity) at room temperature.

The friction pair steel ball (100Cr₆) against DLC/UHMWPE was prepared to measure the dry f of DLC film using Tribometer with reciprocal sliding (CSEM, Swiss).

3. Results and discussion

3.1. Microstructure and morphology of DLC films

All DLC films deposited on metallic substrates using pure graphite cathode were homogeneous in depth and consisted only of carbon. The shape of the carbon Auger peak remained the same inside the film and did not differ from that obtained from a graphite rod.

TEM investigation at a resolution of 0.3 nm confirmed that the films are smooth and uniform with absence of crystalline structure. Microdiffraction did not significantly differ from that of thermally deposited carbon films [15].

Multi-wavelength Raman (MW Raman) studies of DLC films deposited on metallic substrates showed a Raman shift of 1560 cm^{-1} , (G peak; $\lambda=325$ nm), corresponding to amorphous carbon structure into ta-C on Fig. 1 ([19], p. 1055, Fig. 1a).

Based on our EELS and XPS results, the DLC film deposited on metallic substrate included 76% of sp^3 bonds and the density was 2.94 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (carbon plasmons energy was 31 eV). Similar results were obtained

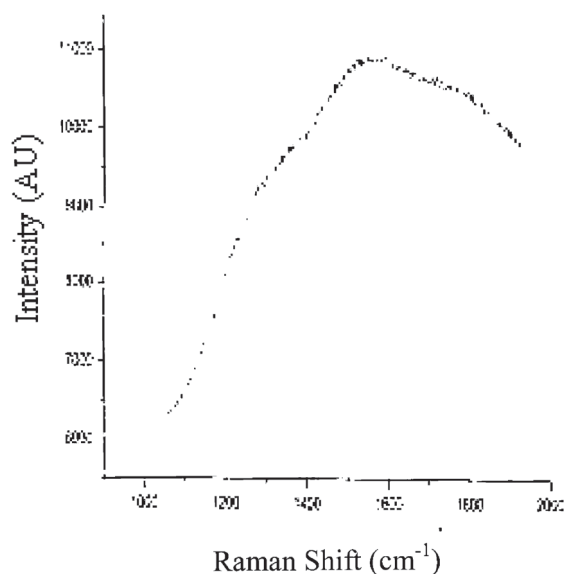


Fig. 2. MW Raman of carbon film deposited on polyethylene substrate.

in Ref. [13]. Comparing these results with [20] (88% sp^3 ; density is equal to $3.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), one can conclude that the DLC films density increases results from the increase in its sp^3 bond fraction.

DLC film deposited on polyethylene substrate contained 65% sp^3 bonds (EELS) and also hydrogen (SIMS). Multi-wavelength Raman (MW Raman) of carbon films deposited on polyethylene substrate at the same parameters as on metallic ones is shown in Fig. 2. The curve of Fig. 2 is different from that for ta-C and almost resembles the MW Raman in ([19], p. 1055, Fig. 1b,c) for ta-C:H or sputtered a-C:H. Presence of hydrogen in carbon films deposited on polyethylene may be originated by the destruction of the polyethylene surface, due to carbon ions bombardment during film deposition [12]. Hydrogen atoms possess high diffusibility and can penetrate into the amorphous carbon film [21].

3.2. Mechanical properties of DLC Films

3.2.1. Measurements of nano-hardness and elastic modulus

Hardness of the DLC films deposited on metallic substrates is larger than the hardness of those deposited on UHMWPE (Fig. 3). Different DLC films nano-hardness dependencies on penetration depth (Fig. 3) probably are caused by surface irregularities. This large dispersion, also observed in elastic modulus values of DLC films deposited on metallic and polyethylene substrates, apparently result from their noticeable superficial roughness, occurring when indenter penetration is less than approximately 200 nm, in the limits of roughness values measured.

Hardness (20 GPa) and elastic modulus (100 GPa) measured for carbon films deposited on polyethylene

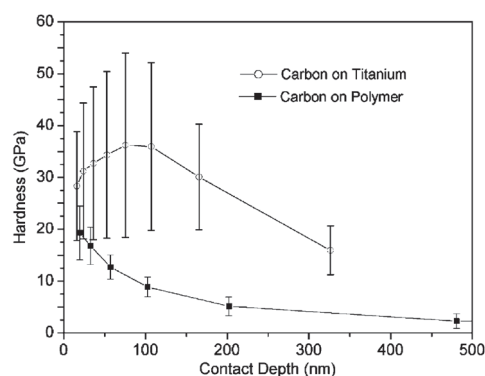


Fig. 3. Hardness as a function of depth for DLC films deposited on polyethylene and titanium.

are noticeably smaller, than those for DLC films deposited on metallic substrates. The thin hard carbon film can deflect at the loading point because polyethylene has very small hardness (0.01 GPa) and low elastic modulus [22,23]. The values of hardness of DLC film on UHMWPE are affected by experimental parameters that influence hardness values measured by nanoindentation.

The large difference on hardness and elastic modulus of film and substrate influences the values principally considering that the thickness of the film is 250 nm. In addition, the surface roughness decreases the measured values of hardness by nanoindentation since the contact depth is increased because of the tip-surface contact occurs at the asperities on the rough surface.

Under larger loads the DLC film break getting the behavior of the UHMWPE substrate. For small loads the almost linear elastic behavior of the DLC film is accompanied by high value of hardness. It should be noted that for loads larger than 30 mN (Fig. 4) the

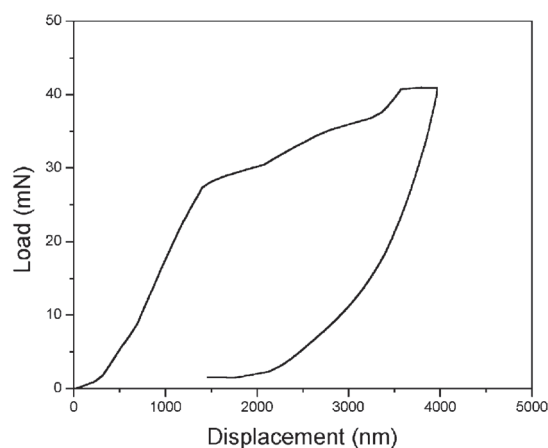


Fig. 4. Applied load as a function of depth for carbon films deposited on polyethylene, with occurrence of film failure.

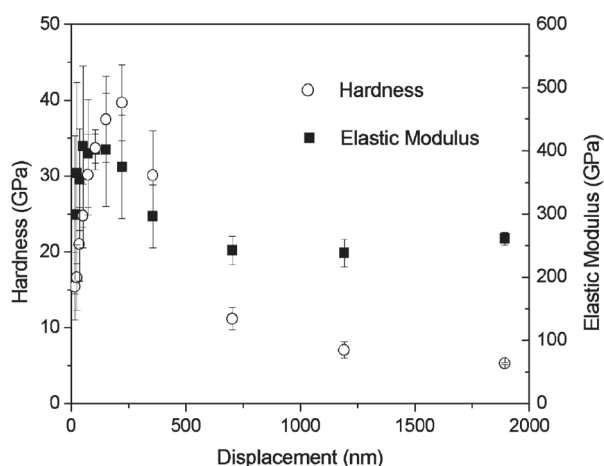


Fig. 5. Hardness and elastic modulus as a function of depth for hard DLC films deposited on Co–Cr–Mo.

behavior of the DLC film changes, indicating the failure of hard film deposited on UHMWPE.

The deposition of DLC films on Co–Cr–Mo substrate raises surface nano-hardness from 5 to 43 GPa (Fig. 5). Similar effect is observed for Ti and stainless steel F138 substrates, where nano-hardness increases from 4 GPa to 28 and 40 GPa, respectively, after DLC coating.

The nano-hardness values (28–43 GPa) obtained for DLC films (sp^3 bond fraction – 0.76) deposited on metallic substrates is noticeably larger than that for ta-C (approx. 20 GPa, 70% sp^3) determined in Ref. [24]. However, the values of above-mentioned results are essentially smaller than that (65 GPa) presented in Ref. [13] (Si – substrate, film thickness approx. 400 nm).

The elastic modulus of DLC films deposited on Co–Cr–Mo substrate are shown in Fig. 5. Note that the maximum value of elastic modulus of DLC films on Co–Cr–Mo alloy reaches 500 GPa. For DLC films deposited on Ti and stainless steel this value is larger than 400 GPa [11].

Considering the described above, experimental results and literature data, one must note that hard (approx. 43 GPa) fine (250 nm) hydrogen free amorphous DLC films (76% sp^3 bonding) deposited on metallic substrates (hardness of approx. 5 GPa) by pulsed arc discharge method [15] can be characterized as ta-C films.

Following data of Ref. [25], a Young's modulus (E) of approximately 450 GPa is expected for ta-C with density $2.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, which correlates with that of ta-C deposited on Ti and stainless steel substrates.

The comparison of the above-mentioned E -data with those of elastic modulus of hard carbon film (mass-separation ion beam deposition) deposited on Si substrate at carbon ion energy of 31 eV [13] shows noticeable difference. Following the dependence of E of prepared carbon films on carbon ion energy, the value

of elastic modulus of ta-C prepared at ion energy of 31 eV is equal to approximately 350 GPa [13], which is smaller than that of carbon film deposited on metallic substrates ($>400 \text{ GPa}$) [11] (Fig. 5).

3.2.2. Measurements of adhesion and friction

The first crack in the scratch test appeared in the track of the needle scratching the DLC film at 25 N. In the range 50–55 N the track began to be completely worn out. The results of the Rockwell indentation test confirmed the scratch test results.

To measure steady state friction coefficient f the DLC film with the thickness $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ and roughness of 100 nm deposited on UHMWPE was used. The steady state f was monitored throughout the tests lasting 2000 m. The mean value of steady state f is 0.12 for pair steel ball (100Cr6)/DLC on UHMWPE. The initial f (0.16) for DLC on UHMWPE is noticeably larger than steady state f .

The values of the steady state f for DLC film on steel before and after 5000 rotations are 0.18 and 0.14, respectively. The initial f (0.44) of DLC films is noticeably larger than steady state f . In general, these results are confirmed by pin-on-disk method measurements, where the initial f for DLC films is 0.3 and the corresponding steady state value is 0.12–0.13 [15]. In [1] the extreme values giving the average f are 0.10 and 0.17 for uncoated and hard hydrogen-free DLC films coated 32 mm Co–Cr–Mo balls.

The investigation of wear rate of hard DLC film on polyethylene is now in course and the results expected will be discussed in detail in a planned article. The obtained experimental values of f suggest that UHMWPE deposited by hard DLC film may be applied in artificial prosthetics.

4. Conclusions

It is experimentally demonstrated that the hard DLC thin films deposited on polyethylene by pulsed arc discharge are amorphous and possess high hardness, elastic modulus and low friction coefficient.

The discrepancy of nano-hardness and elastic modulus of carbon films deposited on polyethylene in comparison with those of DLC films deposited on metallic substrates can be explained by very low hardness and elastic modulus of polyethylene and presence of hydrogen in the bulk of carbon film.

Based on experimental and literature data, the Co–Cr–Mo alloy apparently is preferable for artificial prosthetics than Ti and stainless steel, concerning the influence of the substrate material on mechanical and tribological properties of deposited hydrogen-free hard DLC films.

The comparison of hardness and elastic modulus of DLC films deposited on metallic substrates with the

literature data certifies the high level of mechanical properties of the obtained films.

The obtained results suggest that hard DLC film covered UHMWPE is suitable to improve the performance of prosthetic pairs because only carbon particles will be produced by wear instead of particulate polyethylene.

Acknowledgments

The authors thank CNPq and Patinor Coatings Ltd. for financial and experimental support. L.V. Santos from INPE, Brazil is acknowledged for assistance with the Raman spectroscopy studies, J.V. Maistrovicz, N.C. de Souza from IBEG, Brazil and N.R.F. Rosa from UFPR, Brazil for technical assistance with experimental facilities.

References

- [1] R. Lappalainen, A. Anttila, H. Heinonen, *Clin. Orthop. Relat. Res.* 352 (1998) 118.
- [2] R. Lappalainen, H. Heinonen, A. Anttila, S. Santavirta, *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 482.
- [3] V.-M. Tiainen, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 153.
- [4] H.C. Amstutz, P. Campbell, N. Kossovsky, I.C. Clarke, *Clin. Orthop. Relat. Res.* 276 (1992) 7.
- [5] W.H. Harris, *Clin. Orthop.* 311 (1995) 46.
- [6] M. Allen, B. Myer, N. Rushton, *J. Biomed. Mater. Res.* 58 (2001) 319.
- [7] J. Franks, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 2307.
- [8] A.C. Evans, J. Franks, P.J. Revel, *Surf. Coat. Technol.* 47 (1991) 662.
- [9] K. Donnelly, D.P. Dowling, M.L. Connell, R.V. Flood, *Diamond Relat. Mater.* 3 (1999) 538.
- [10] G.M. Pharr, D.L. Callahan, S.D. McAdams, T.Y. Tsiu, S. Anders, A. Anders, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996).
- [11] V.P. Poliakov, C.M. Lepienski, C.J. Siqueira, W. Veiga, V.N. Inkin, G.G. Kirpilenko, *Proceedings of the Fifth International Symposium on Diamond Films Relat. Mater.*, Kharkov, April, 2002, Kharkov Scientific Assembly, Kharkov, 2002, p. 210.
- [12] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R* 37 (2002) 129.
- [13] K. Yamamoto, K. Wazumi, T. Watanabe, Y. Koga, S. Iwima, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1130.
- [14] Method of forming diamond-like carbon coating in vacuum, PCT filing 28.05.98#WO98/54376, Priority 30.05.97..
- [15] V.N. Inkin, G.G. Kirpilenko, A.A. Dementjev, K.I. Maslakov, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 715.
- [16] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, 1976.
- [17] D.E. Ramaker, *Bonding information from Auger spectroscopy*, *Appl. Surf. Sci.* 21 (1985) 243.
- [18] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (6) (1992) 1564.
- [19] A.C. Ferrari, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1053.
- [20] A.C. Ferrari, A. LiBassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, *Phys. Ver. B62* (2000) 11089.
- [21] A. von Keudell, T. Schwarz-Sellinger, W. Jacob, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1001.
- [22] C.A. Brookes, in: J.E. Field (Ed.), *Proper. of Natur. Synth. Diamond*, Academic Press, London, 1997, p. 515.
- [23] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Engin. Mater.*, Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 58, 78.
- [24] X. Shi, D. Flynn, B.K. Tay, S. Praver, K.W. Nugent, S.R.P. Silva, *Phil. Mag. B76* (1997) 351.
- [25] B. Schultrich, C.F. Scheibe, H. Drescher, H. Ziegele, *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998) 1097.